

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Organica



TESIS DOCTORAL

Síntesis y reactividad de triflatos geminales

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Illuminada Espada Ríos

Madrid, 2015

Iluminada Espada Ríos

TP
1982
090



X-52-044146-1

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE TRIFLATOS GEMINALES

Departamento de Química-Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 90/82

© Inmaculada Espada Ríos
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-4628-1982

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Orgánica

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE TRIFLATOS
GEMINALES

Director : D. ANTONIO GARCIA MARTINEZ

Profesor Agregado de Química Orgánica

Memoria que para optar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas presenta:

ILUMINADA ESPADA RIOS

A Angel,
M^a Eugenia y
Elena.

5

Deseo expresar mi más profundo agra
decimiento al Prof. Dr. D. Antonio García Mar
tínez por su continua dedicación e inestima-
ble ayuda como director de este trabajo.

Agradezco asimismo al Prof. Dr. D.
Rafael Pérez Alvarez-Ossorio, su ayuda pres-
tada como director del Departamento de Quí-
mica Orgánica, en cuyos laboratorios se ha
llevado a cabo la parte experimental de esta
Memoria.

Quisiera finalmente dar las gracias
a todas aquellas personas que, de una manera
u otra, han contribuido a la realización de
éste trabajo.

7

INDICE

INDICE

| | Pag. |
|---|------|
| I.- INTRODUCCION | 14 |
| II.- PARTE TEORICA | |
| II.1.- Condiciones para la preparación de triflatos geminales | 21 |
| II.2.- Síntesis de la norbornanona-7 y norbornenona- -7 | 23 |
| II.3.- Preparación de 7,7-bistrifliloxinorbornano y 7,7-bistrifliloxinorborneno | |
| II.3.1.- Estudio teórico de la reacción de la norbornanona-7 con el anhídrido tri- fluormetanosulfónico | 26 |
| II.3.2.- Estudio teórico de la reacción de la norbornenona-7 con el anhídrido tri- fluormetanosulfónico | 30 |
| II.4.- Posibilidades reactivas de los triflatos ge- minales | 33 |
| II.5.- Hidrólisis de los triflatos geminales | |
| II.5.1.- Solvolisis de gem-bistriflatos | 35 |
| II.5.2.- Estudio cinético de la hidrólisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano | 37 |
| II.6.- Reacción de sulfonatos con hidruro de litio y aluminio | 44 |
| II.6.1.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbor- nano con hidruro de litio y aluminio | 49 |
| II.6.2.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbor- neno con hidruro de litio y aluminio | 51 |

| | |
|---|----|
| II.7.- Hidrogenólisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano.. | 54 |
| II.8.- Reacción de sulfonatos con n-butil-litio | 57 |
| II.8.1.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con n-butil-litio | 60 |
| II.9.- Reacción de sulfonatos con magnesianos | 63 |
| II.9.1.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con ioduro de metil magnesio | 65 |
| II.9.2.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con ioduro de metil magnesio | 69 |
| II.10.- BIBLIOGRAFIA | 73 |

III.- PARTE EXPERIMENTAL

| | |
|--|----|
| III.1.- Preparación de norbornanona-7 | |
| III.1.1.- Preparación de 1,2,3,4-tetracloro-5,5-dimetoxiciclopentadieno | 80 |
| III.1.2.- Preparación de 1,2,3,4-tetracloro-5,5-dimetoxi-biciclo 2,2,1 hepteno-2 | 81 |
| III.1.3.- Preparación de 7,7-dimetoxi-biciclo [2,2,1] hepteno-2 | 81 |
| III.1.4.- Preparación de 7,7-dimetoxi-biciclo [2,2,1] heptano | 83 |
| III.1.5.- Hidrólisis ácida de 7,7-dimetoxinorbornano | 83 |
| III.2.- Preparación de norbornenona-7 | |
| III.2.1.- Hidrólisis ácida de 7,7-dimetoxinorborneno | 84 |
| III.3.- Preparación de anhídrido trifluormetanosulfónico | 85 |
| III.4.- Preparación de 7,7-bistrifliloxinorbornano .. | 86 |

| | |
|---|-----|
| III.5.- Preparación de 7,7-bistrifliloxinorborneno .. | 88 |
| III.6.- Solvolisis de gem-bistriflatos | |
| III.6.1.- Hidrólisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano | 90 |
| III.6.2.- Metanolisis de 7,7-bistrifliloxinorborneno | 91 |
| III.6.3.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano a 10,0°C, 0,0°C y -10,0°C | 92 |
| III.6.4.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano a 0°C en presencia de triflato sódico | 95 |
| III.6.5.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano a 0°C en presencia de cloruro sódico | 96 |
| III.6.6.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano a 0°C en presencia de trietilamina . | 97 |
| III.7.- Reacción de gem-bistriflatos con hidruro de litio y aluminio | |
| III.7.1.- Reacción de 7,7 bistrifliloxinorbornano con hidruro de litio y aluminio | 101 |
| III.7.2.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorborneno con hidruro de litio y aluminio | 102 |
| III.7.3.- Preparación de <u>anti</u> -norbornenol-7 . | 104 |
| III.7.4.- Preparación de <u>cis</u> y <u>trans</u> -2-etilciclopentanol | 105 |

| | |
|--|-----|
| III.7.4.1.- Obtención de 2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo | 105 |
| III.7.4.2.- Obtención de 1-etil-2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo | 106 |
| III.7.4.3.- Obtención de 2-etil-ciclopentanona | 107 |
| III.7.4.4.- Obtención de <u>cis</u> y <u>trans</u> -2-etil-ciclopentanol | 108 |
| III.8.- Hidrogenólisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano | 110 |
| III.9.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con n-butil-litio | |
| III.9.1.- En n-hexano a 60°C | 111 |
| III.9.2.- En n-hexano a temperatura ambiente | 113 |
| III.10.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con yoduro de metil magnesio | |
| III.10.1.- En éter etílico | 114 |
| III.10.2.- En benceno | 117 |
| III.10.3.- En éter etílico en presencia de sales de cobre | 118 |
| III.10.4.- Preparación del 7-hidroxi-7-metil-norbornano | 120 |
| III.10.5.- Preparación del 7-iodo-7-metil-norbornano | 121 |
| III.11.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con yoduro de magnesio | 122 |
| III.12.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con yoduro de metil magnesio en éter etílico en presencia de sales de cobre | 124 |

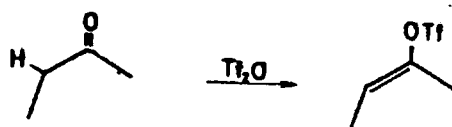
| | |
|--|-----|
| III.12.1.- Preparación de 7-hidroxi-7-metil- norborneno | 126 |
| III.12.2.- Preparación de 7-iodo-7-metil- -norborneno y 7-iodo-norborneno | 128 |
| III.13.- BIBLIOGRAFIA | 132 |
| IV.- PARTE ESPECTROSCOPICA | |
| IV.1.- Espectroscopía de IR | 135 |
| IV.2.- Espectroscopía de RMN | 149 |
| IV.3.- Espectroscopía de EM | 161 |
| V.- CONCLUSIONES | 183 |

13

INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

La reacción del anhídrido trifluormetanosulfónico (Tf_2O) con aldehídos y cetonas de cadena abierta o monocíclicas, que contengan hidrógenos en α , conduce a los correspondientes triflatos de vinilo (1) (Esquema 1).



Esquema 1

Sin embargo, en el caso de compuestos bicíclicos ten-
sos, predominan los productos de transposición, como se demues-
tra en los siguientes ejemplos, encontrados mayoritariamente en
nuestro Laboratorio:

Tabla I

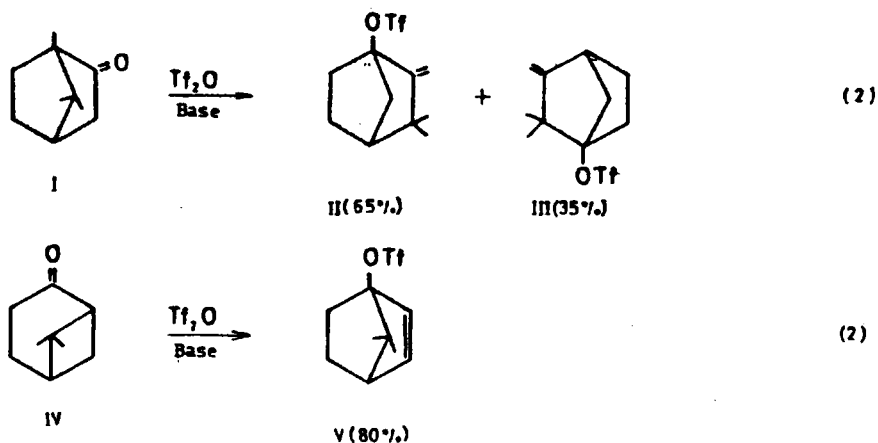
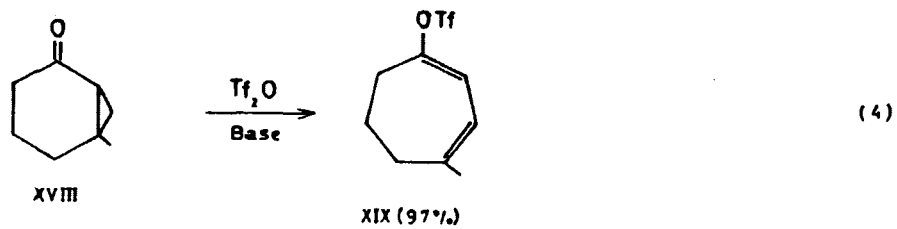
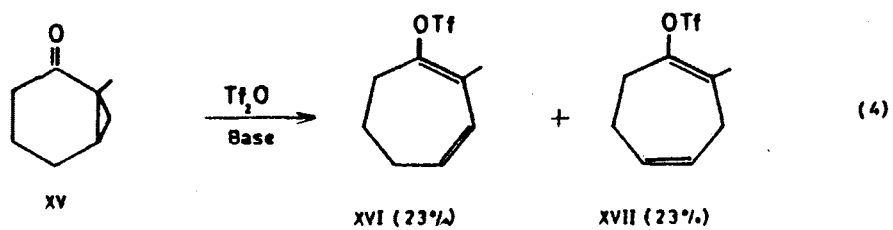
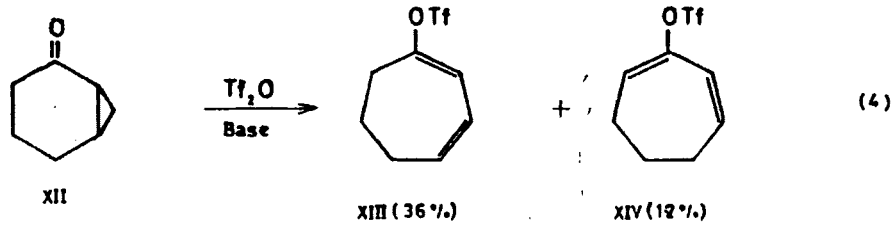
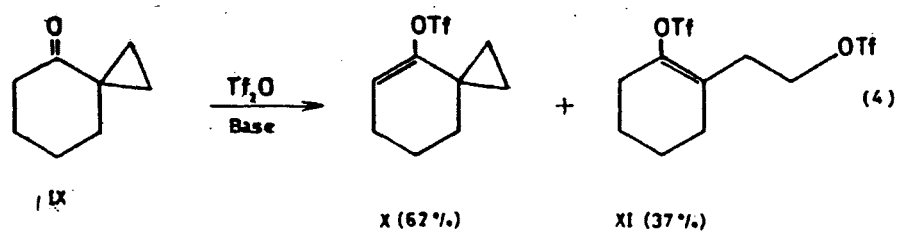
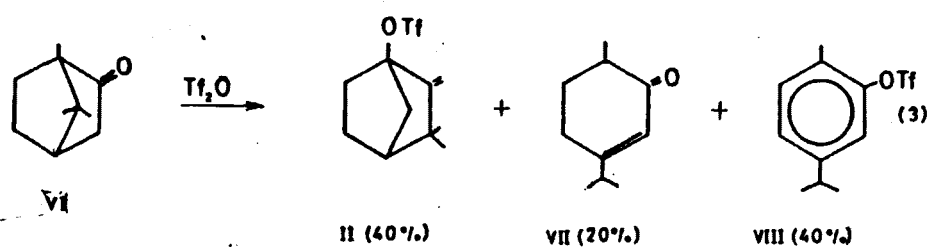
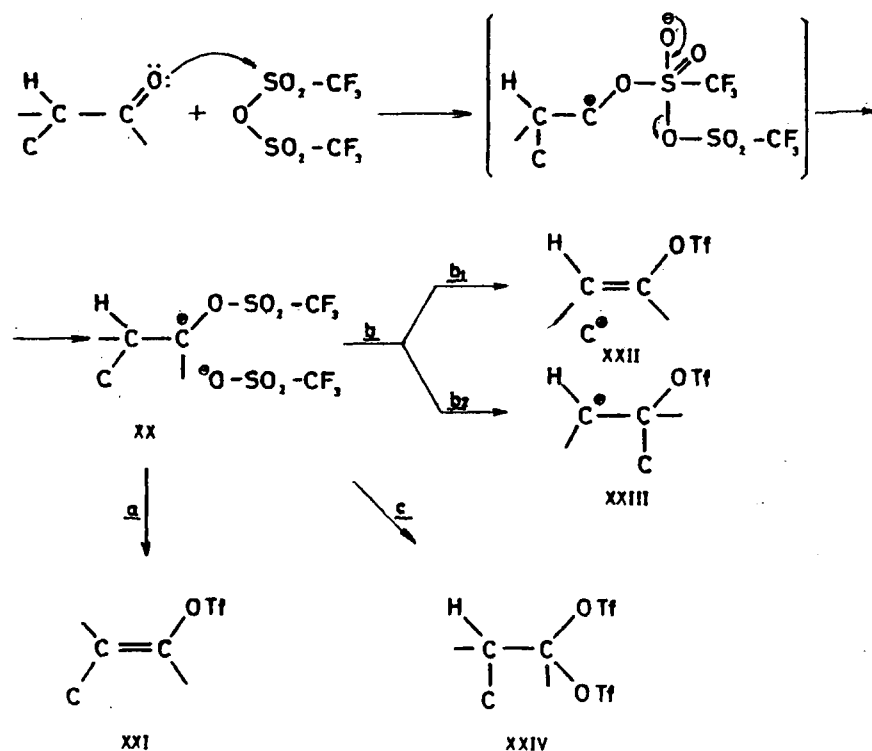


Tabla I (continuación)



En el caso de I, IV, VI, se trata de transposiciones de Wagner-Meerwein, seguidas o no de transposiciones de Nametkin, mientras los derivados de la norcaranona, XII, XV, XVIII; conducen a triflatos vinílicos con expansión homoalílica de anillo.

La presencia de transposiciones nos ha conducido a proponer un mecanismo de reacción (2), consistente en el ataque electrófilo del Tf_2O al oxígeno carbonílico, que daría lugar a la formación como intermedio de cationes trifililoxicarbenio (XX), en forma de par iónico con el contraión $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$. Los cationes XX

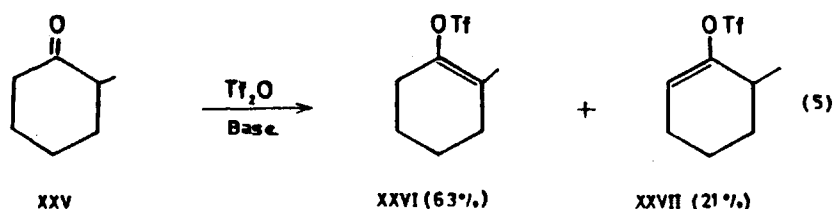


Esquema 2

dependiendo de su estructura y condiciones de reacción, pueden evolucionar de tres formas distintas que denominaremos a, b y c (esquema 2).

De las tres reacciones, cabe esperar que sea c, la que menor energía de activación requiera. Por consiguiente, a bajas temperaturas el triflato geminal XXIV, debería ser el producto mayoritario; sin embargo, hasta ahora no se ha conseguido aislar debido a que, a temperatura ambiente las reacciones predominantes son la a o la b.

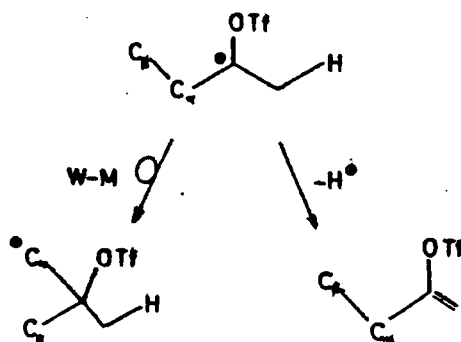
La reacción a, consistente en la pérdida de un protón en α daría lugar a los triflatos de vinilo XXI; es la predominante en el caso de compuestos carbonílicos de cadena abierta o monocíclicos. Así, la α -metil-ciclo-hexanona XXV (5) (esquema 3) conduce predominantemente al triflato más sustituido, pues como es sabido, las olefinas Saytzeff son los productos principales de eliminación a partir de carbocationes (7).



Esquema 3

La ruptura de un enlace C-C, proceso b en competencia con los anteriores, puede ser de tipo fragmentativo (b₁) o transpositivo (b₂), no conociéndose ejemplos de la primera posibilidad. En el caso de rupturas de enlace C-C de tipo transpositivo b₂, hasta ahora se han encontrado de expansión homoalílica de anillo (4), que conducen a triflatos de vinilo cuyo esqueleto di

fiere del original, y del tipo Wagner-Meerwein, seguidas o no de transposiciones de Nametkin, cuyo producto final son triflatos cabeza de puente (2) (tabla I).



Esquema 4

Estas transposiciones, pueden considerarse como procesos en competencia con la eliminación de un protón, para dar un triflato de vinilo con retención estructural (esquema 4).

Los resultados expuestos en la tabla I, permiten llegar a la conclusión de que la transposición de Wagner-Meerwein se favorece:

- 1º) Cuando el enlace C-C que se transpone:
 - a) Es coplanar con el orbital vacío p del catión XX.
 - b) Forma parte de un ciclo tenso.
- 2º) Cuando existe dificultad para la eliminación de un protón, debido a la inestabilidad de la olefina resultante (XXI).
- 3º) Cuando existe un sustituyente apical (5) que estabilice el estado de transición, cuya estructura es, probablemente de tipo catión carbonio (8).

Cuando no se cumplen ninguno de estos requisitos este-
reoelectrónicos, cabe esperar que la reacción se detenga en la
formación de los triflatos geminales XXIV. El aislamiento de ta-
les triflatos, así como iniciar el estudio de su reactividad,
constituyen el objeto de la presente Memoria.

II. PARTE TEORICA

II.1.- CONDICIONES PARA LA PREPARACION DE TRIFLATOS GEMINALES

De acuerdo con lo indicado en la Introducción, el aislamiento de triflatos geminales requeriría trabajar a muy bajas temperaturas o bien el empleo de compuestos carbonílicos cuya estructura impida o dificulte las posibilidades de evolución a y b (esquema 2). Esta última estrategia nos parece la más sencilla de realizar; por otro lado, la información que se obtendría al conocer la reactividad de los triflatos geminales estables, podría emplearse en el diseño de procedimientos para atrapar los triflatos geminales inestables, formados a baja temperatura.

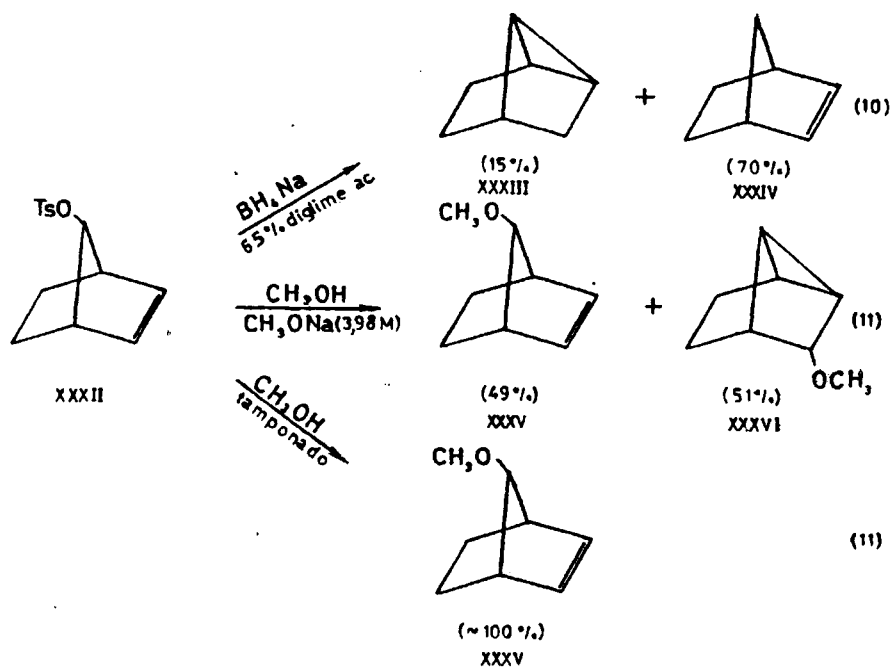
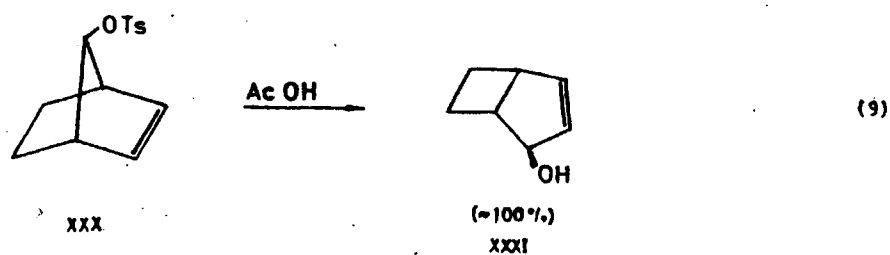
Como substratos adecuados para la preparación de triflatos geminales estables, hemos seleccionado para realizar la presente Memoria, y comenzar así su estudio, la norbornanona-7 (XXVIII) y la norbornenona-7 (XXIX).

Ambas presentan en común la dificultad de eliminar un protón (vía a) ya que conducirían a olefinas anti-Bredt. Pero XXIX, a diferencia de XXVIII muestra una mayor tendencia a dar productos de transposición, como lo demuestran los ejemplos recogidos en el Esquema 5. Resulta así de interés determinar si en el caso de XXIX el efecto +M estabilizante del grupo triflato



Figura 1

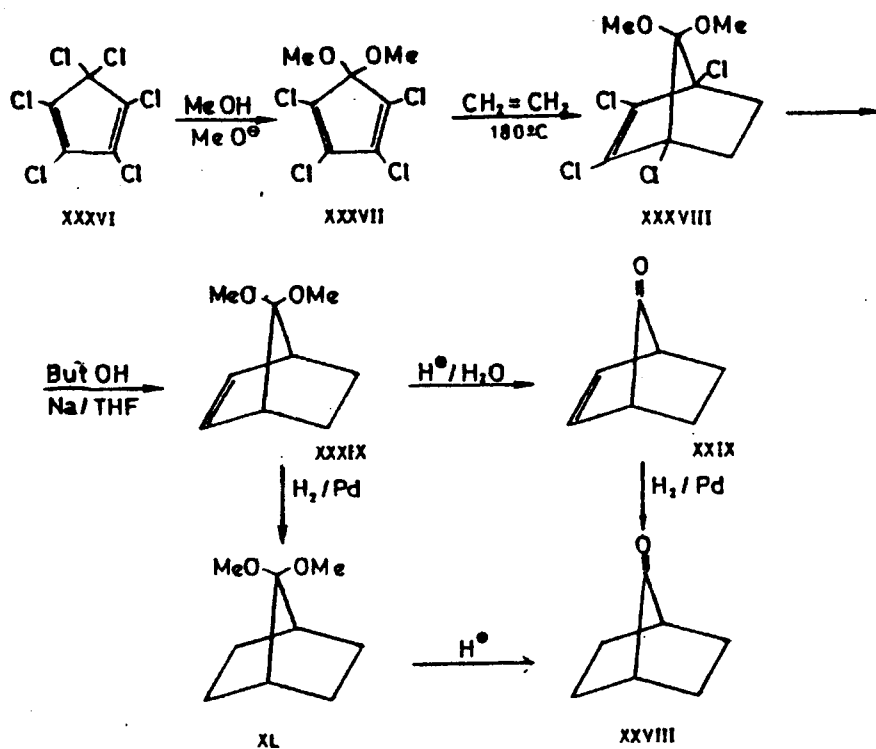
predomina sobre la tendencia a dar transposiciones del catión carbenio correspondiente (fig. 1) en el medio de reacción empleado.



Esquema 5

II.2.- SINTESIS DE LA NORBORNENONA-7 (XXIX) Y NORBORNANONA-7 (XXVIII).

Ambas cetonas se sintetizaron siguiendo el método descrito por Gassman y Pape (12), y que se resume en el siguiente esquema 6:



Esquema 6

El 5,5-dimetoxi-1,2,3,4-tetraclorociclopentadieno (XXXVII), se obtiene a partir del hexaclorociclopentadieno (XXXVI)

de acuerdo con el procedimiento descrito por Mc-Bee et. al. (13). El compuesto XXXVI se trata con KOH en metanol; la sustitución nucleófila de los cloros en el carbono 5 de XXXVI por grupos metoxilo, conduce a XXXVII.

El 5,5-dimetoxi-1,2,3,4-tetraclorociclopentadieno (XXXVII) se transforma en el 7,7-dimetoxi-1,2,3,4-tetracloro-biciclo[2,2,1]hept-2-eno (XXXVIII), mediante una reacción de Diels-Alder (14), haciendo burbujear una corriente de etileno a través de XXXVII, a 180°C durante 8 horas.

El paso del compuesto XXXVIII al 7,7-dimetoxi-biciclo [2,2,1]hept-2-eno (XXXIX) se consigue tratando XXXVIII con sodio y alcohol terc-butílico, utilizando tetrahidrofurano como disolvente, manteniendo la mezcla a reflujo durante 8 horas. Esta reacción transcurre a través de un mecanismo radicalico bien conocido (15).

La obtención de la norbornona-7 (XXIX), se consigue hidrolizando el cetal XXXIX con una disolución de SO_4H_2 al 5% durante 20 horas a 35°C (16). Este producto se aisló y purificó por destilación fraccionada; todos sus espectros y propiedades físicas coinciden con los datos expuestos en la bibliografía.

La norbornona-7 (XXVIII) se preparó por hidrólisis ácida del cetal correspondiente y posterior hidrogenación de XXIX. Este camino, presentó la dificultad de la separación de XXVIII y XXIX, por lo que resulta más conveniente proceder a la hidrogenación de XXXIX y posterior hidrólisis del cetal XL.

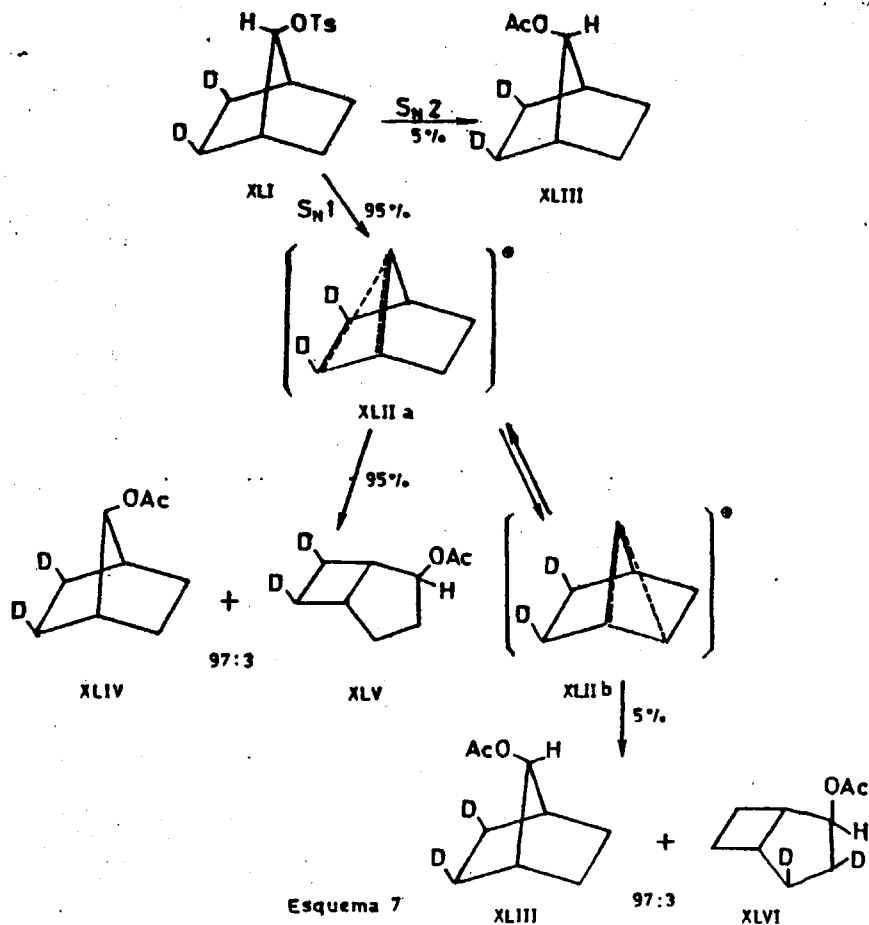
La norbornona-7 (XXVIII) se purificó por cromatogra-

fía de elución en columna, utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente éter de petróleo / acetato de etilo (6:1). Igual que en el caso de XXIX, sus propiedades físicas y espectroscópicas coinciden con los datos bibliográficos.

II.3.- PREPARACION DE 7,7-BISTRIFLILOXINORBORNANO (XLVII) Y 7,7-BISTRIFLILOXINORBORNENO (LXI).

II.3.1.- Estudio teórico de la reacción de la norbornanona-7 (XXVIII) con anhídrido trifluormetanosulfónico.

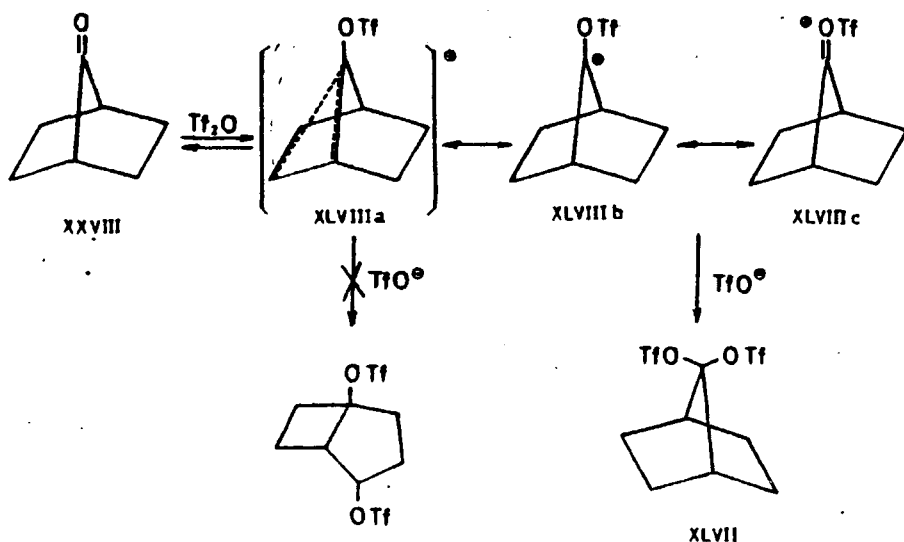
Para la solvolisis de derivados de norbornilo-7 (XLI) en ácido acético tamponado con acetato sódico Gassman et. al.



(17) proponen el mecanismo del esquema 7, que transcurre con la formación como intermedios de cationes carbonio norbornilo-7, (XLIIa) (XLIIb). Estos intermedios permiten explicar que la reacción transcurra acompañada de un 5% de productos de transposición, y que además predominen los acetatos con retención de configuración (XLIV, XLV).

Por el contrario, la reacción de XXVIII con el Tf_2O , transcurre sin la formación de productos de transposición, dando lugar al triflato geminal XLVII. Este interesante comportamiento diferencial puede explicarse en función de los siguientes factores:

a) Como se ha demostrado en nuestro Laboratorio (2), la reacción entre compuestos carbonílicos y Tf_2O , transcurre con la formación intermedia de cationes trifliloxicarbenio XLVIII. Así, en nuestro caso tendríamos (esquema 8):



Esquema 8

- b) La forma canónica más estable del carbocatión XLVIII es la forma resonante XLVIIIc, debido al efecto +K del grupo triflato, que compensa el defecto de carga sobre el carbono α , de un modo más efectivo que la asistencia del enlace σ , C₁-C₂. Esta es relativamente débil, ya que como demuestra el estudio de modelos moleculares, el enlace σ (C₁-C₂) no es totalmente coplanar con el orbital vacante en el carbono 7. Cabe esperar, por consiguiente, que la forma canónica XLVIIIa solo sea importante en ausencia de otros mecanismos de estabilización del centro carbocatiónico.

La síntesis de XLVII se llevó a cabo, haciendo reaccionar la norbornanona-7 con Tf₂O (esquema 8), a temperatura ambiente durante 24 horas en ausencia de disolvente y de base; si se utiliza cloruro de metileno como disolvente, la reacción no tiene lugar, recuperándose XXVIII inalterada.

El gem-bistriflato (XLVII) se aísla del medio de reacción por sublimación y purifica por cristalización. Aunque es estable a temperatura ambiente se descompone en cromatografía en fase gaseosa. Su estructura se dedujo teniendo en cuenta el microanálisis y sus propiedades espectroscópicas, así como su reactividad química.

La síntesis de XLVII constituyó el primer ejemplo de la formación de un gem-bistriflato. En la actualidad se conocen algunos más, tales como los expuestos en la figura 2, encontrados en nuestro Laboratorio.

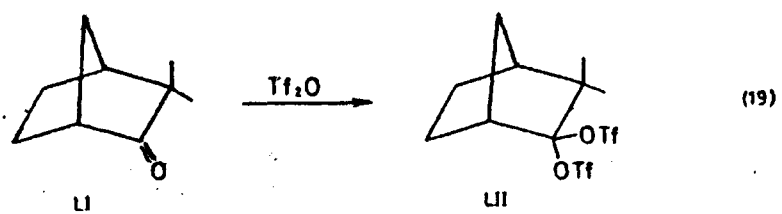
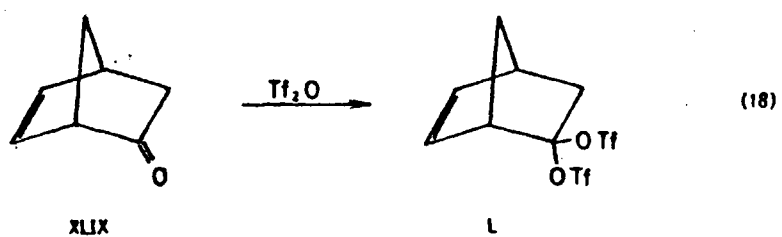
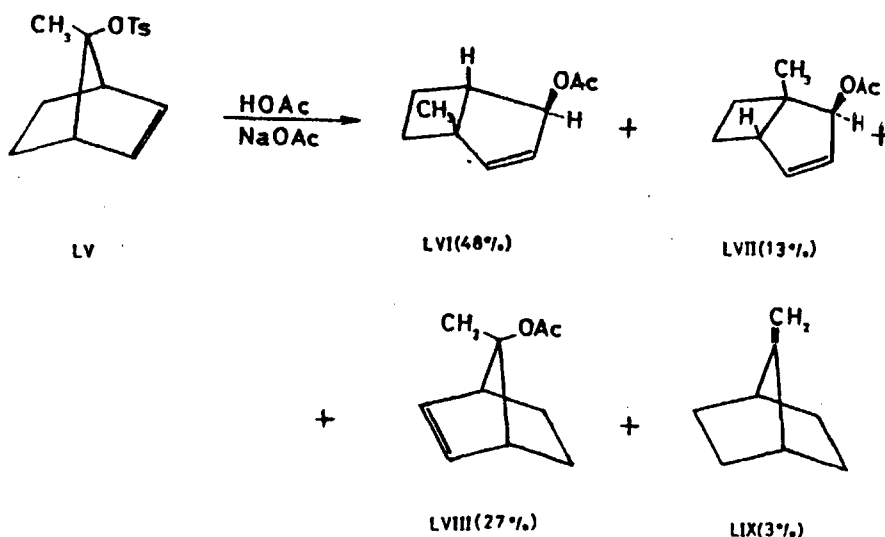


Figura 2

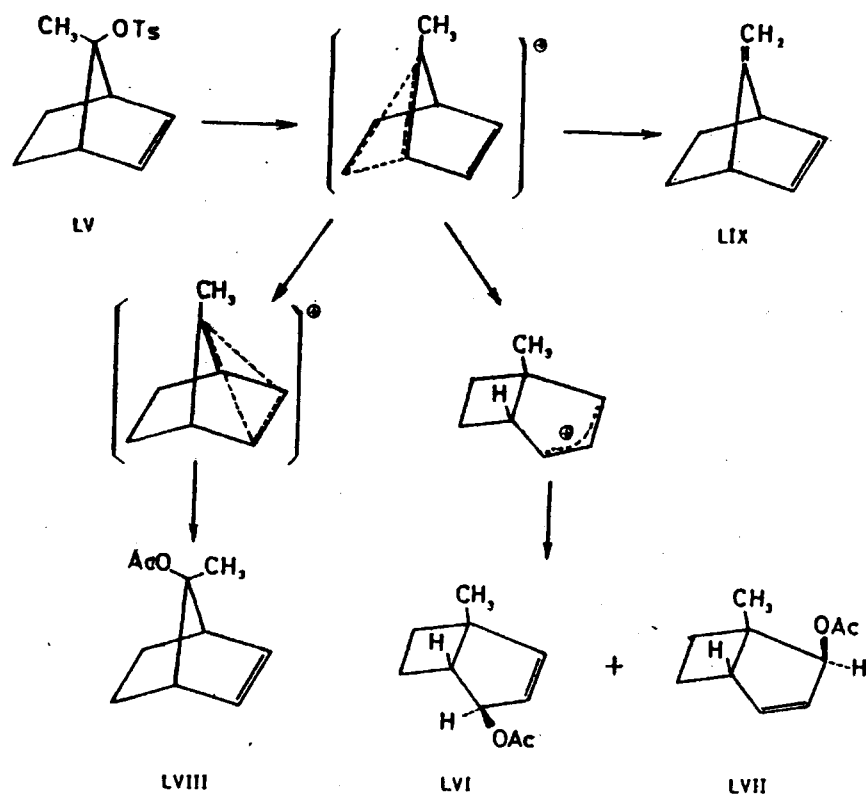
II.3.2.- Estudio teórico de la reacción de la norbornenona-7 (XXIX) con anhídrido trifluormetanosulfónico.

Como se ha dicho anteriormente, la norbornenona-7 (XXIX) presenta mayor tendencia a dar productos de transposición que la norbornanona-7 (XXVIII). Así, incluso cuando el catión 7-norbornilo, se encuentra estabilizado por un grupo metilo, se originan productos de transposición en la solvolisis de derivados de 7-metil-norbornilo (17^b). Tal es el caso de la acetólisis de 7,7-metil-tosiloxi-norborneno (LV) donde el 60% son productos de transposición (esquema 9):



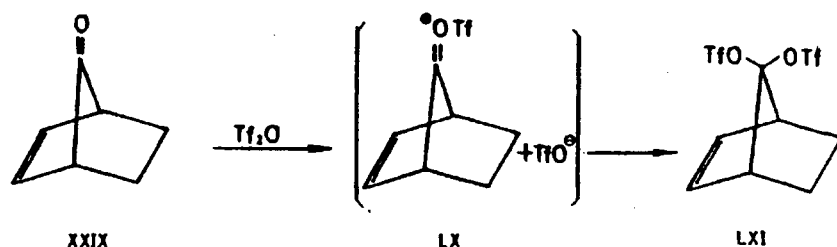
Esquema 9

Gassman et. al. (17^b) explican este resultado proponiendo el siguiente mecanismo (esquema 10):



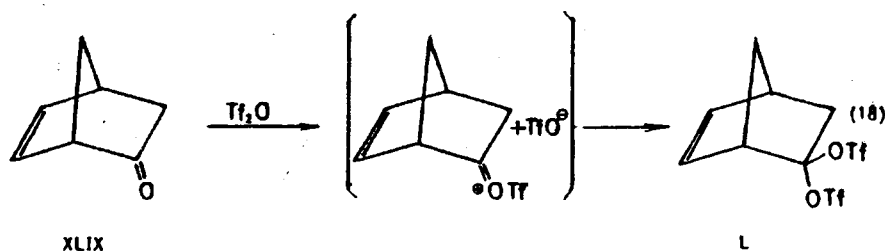
Esquema 10

Según dichos autores, (17^c) la participación de los electrones π se puede anular cuando el catión 7-norbornenilo se encuentra estabilizado por la presencia de un grupo con efecto +K, tal como el 4-metoxifenilo. Por consiguiente, no es de esperar, como se observa experimentalmente, que la reacción de XXIX con Tf_2O de lugar a productos de transposición al estabilizarse el correspondiente catión trifililoxycarbenio (LX) por el grupo OTf, de forma análoga a lo encontrado en el caso de XLVII (esquema 11).



Esquema 11

Del mismo modo se estabilizaría el catión trifliloxi-carbenio que se forma al hacer reaccionar la norbornenona-2 (XLIX) con Tf_2O (18), dando lugar a la formación de un gem-bis-triflato (L), no detectándose la presencia de productos de transposición (esquema 12).



Esquema 12

El gem-bistriflato LXI es un producto sumamente inestable, descomponiéndose a temperatura ambiente en ausencia de disolvente. También se descompone en columnas de cromatografía de elución y gaseosa, por lo que no pudimos aislarlo en estado puro; sin embargo, su identificación inequívoca pudo realizarse a partir de los espectros de I.R. y R.M.N. del producto bruto de reacción (ver parte espectroscópica), así como a partir de sus reacciones químicas.

II.4.- POSIBILIDADES REACTIVAS DE LOS TRIFLATOS GEMINALES

Desde el punto de vista preparativo, los triflatos geminales presentan gran interés al ofrecer la posibilidad de realizar en un corto número de pasos, la transformación siguiente: (fig. 3)



Figura 3

siendo Nu un nucleófilo cualquiera: carbanión (con la consiguiente creación de dos nuevos enlaces C-C), azida, ciano, haluros, hidruro, etc.

Para conseguir la sustitución nucleófila del triflato geminal se abren dos posibilidades: emplear condiciones S_N1 o bien S_N2 ; ambas, en principio, deben transcurrir con facilidad, dado que el grupo triflato es el grupo saliente solvoliticamente más activo conocido en la actualidad (1), aunque los procesos S_N2 presentarán la dificultad de que han de verificarse en un centro de alto grado de impedimento estérico, particularmente en el caso de las cetonas.

Ante el cúmulo de posibilidades que se nos ofrece, en esta Memoria se han elegido para su realización, aquellas cuyo resultado nos sirva de punto de referencia para, en sucesivos trabajos, ir encontrando las condiciones experimentales idóneas para cada nucleófilo que se trate de introducir. Así, antes de

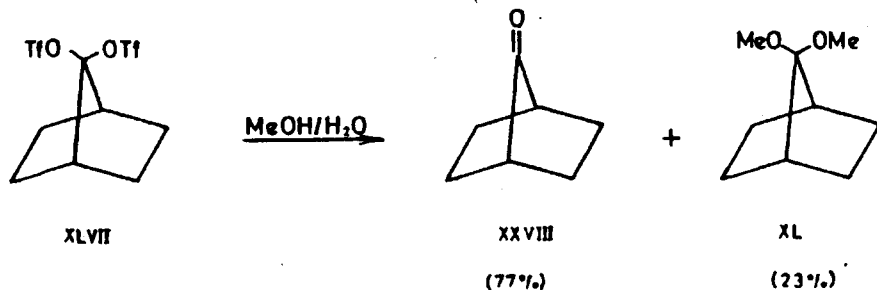
ensayar las condiciones nucleófilas S_N1 , hemos creído conveniente estudiar con detalle el mecanismo de la hidrólisis (ver II.5). Después nos ocuparemos de la reacción con nucleófilos fuertes, en condiciones S_N2 , como el hidruro de litio y aluminio (II.6), el n-butil-litio (II.8), ioduro de metil magnesio (II.9) y ioduro de magnesio (II.9). Por último se estudiará la hidrogenación catalítica (II.7).

II.5.- HIDROLISIS DE LOS TRIPLATOS GEMINALES

II.5.1.- Solvolisis de gem-bistriflatos.

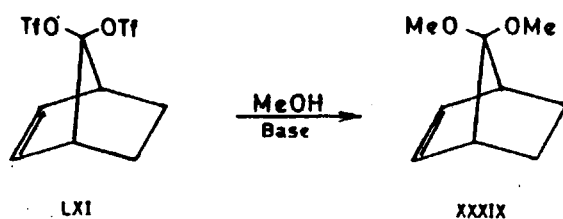
Los trifluormetanosulfonatos (triflatos) de alquilo, a diferencia de los vinílicos (20), son extraordinariamente reactivos, solvolizándose en condiciones suaves en disolventes tales como benceno, piridina e incluso éter etílico (21); según von R. Schleyer et. al. (22) los triflatos solvolizan entre $10^{4,3}$ y $10^{5,3}$ veces más rápidamente que los correspondientes tosilatos, así el 7-trifliloxinorbornano (LXII) solvoliza $2,1 \cdot 10^5$ veces más rápido que el 7-tosiloxi-norbornano.

Al solvolizar el 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII), en metanol/agua (5/1 en volumen) se identificaron como únicos productos de solvolisis, norbornanona-7 (XXVIII) y 7,7-dimetoxinorbornano (XL) (esquema 13) en una proporción de 77% y 23% respectivamente.



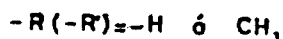
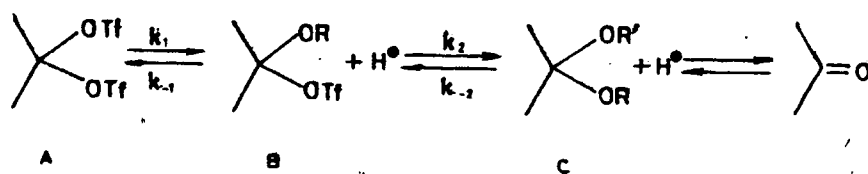
Esquema 13

De un modo similar, al someter a metanolisis en presencia de quinoleína el producto bruto de reacción de la norborneno na-7 (XXIX) y el anhídrido trifluormetanosulfónico (Tf₂O), se identificó como único producto el 7,7-dimetoxinorborneno (XXXIX) (esquema 14).



Esquema 14

El esquema general más probable para la solvolisis, parece consistir en la sustitución nucleófila sucesiva de los dos grupos triflato (esquema 15), ya que la fisión solvolítica del enlace S-O es un proceso extraordinariamente lento (20).



Esquema 15

A pesar de tratarse de un proceso S_N1 , en ninguno de los casos se han observado productos de transposición, aunque, como ya se ha indicado anteriormente, hubiera sido más fácil que tuvieran lugar en la metanolisis de 7,7-bistrifililoxinorborneno (LXI), por asistencia del enlace π , (véase pag. 30); ello demuestra una vez más que el efecto +M del grupo triflato es considerable.

II.5.2.- Estudio cinético de la hidrólisis de 7,7-bistrifliloxi-norbornano (XLVII).

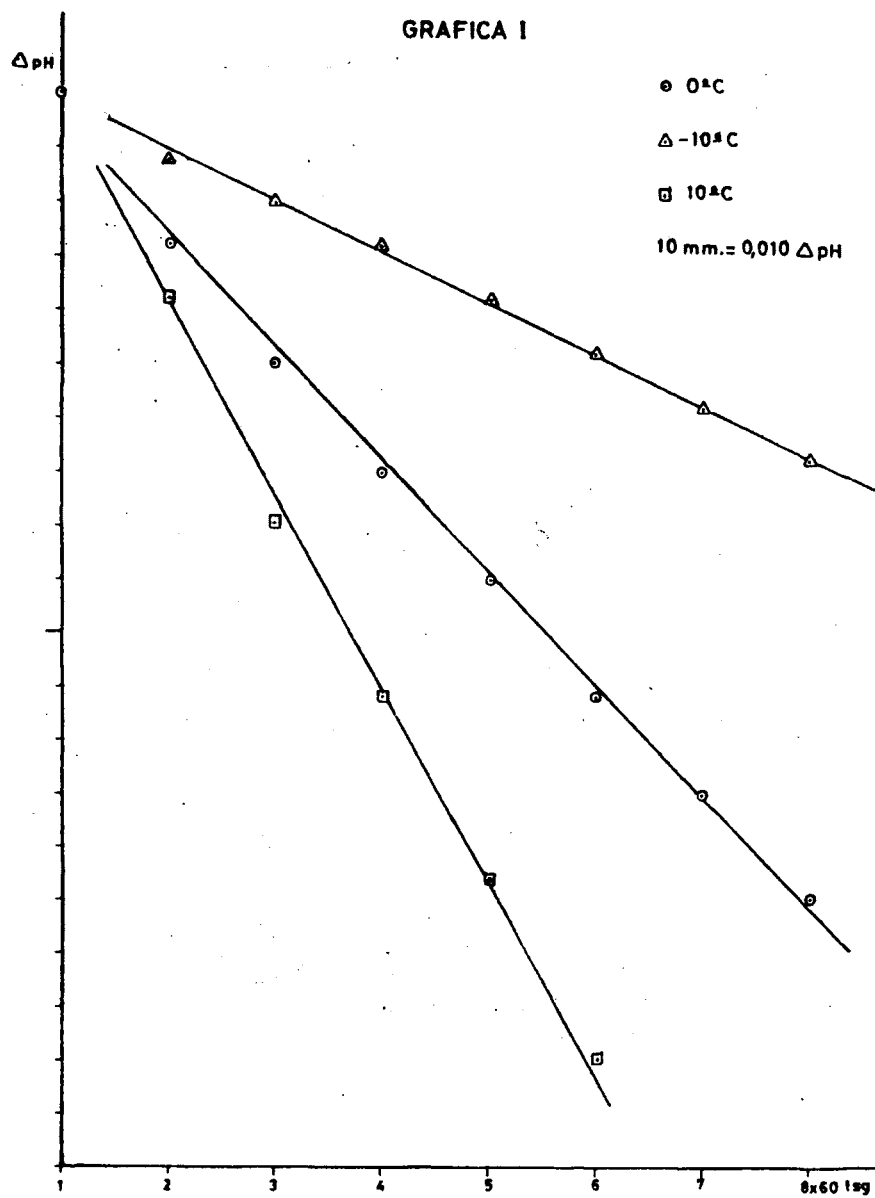
La cinética de la solvolisis de disoluciones $5 \cdot 10^{-3}$ M de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) en metanol/agua (5/1 en volumen) se determinó potenciométricamente a las temperaturas +10,0, 0,0 y -10,0°C. La representación de pH frente al tiempo (t) para t comprendido entre 60 seg. y ~30% de $1/k_1$ da lugar a rectas, cuya pendiente permite el cálculo de k_1 . (Gráfica 1).

A partir de los valores de k_1 , determinados a distintas temperaturas se calcularon ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , de acuerdo con el procedimiento usual (23) (tabla II).

Dada la nucleofilia extraordinariamente baja del grupo triflato (22), no cabe esperar que sus reacciones de sustitución nucleófila sean reversibles; esta situación se comprueba experimentalmente por la ausencia de un efecto de ión común, pues la adición de triflato sódico provoca incluso un aumento de velocidad (Tabla II) (Gráfica II). El carácter unimolecular del proceso solvolítico se pone de manifiesto al observar (tabla II) que la presencia de bases orgánicas no aumenta la velocidad. Además, la adición de sales tales como cloruro y triflato sódicos determina un efecto salino positivo, es decir, una aceleración.

La relación $\Delta(k_1/k_1^0)/\Delta c$ constituye una buena medida del efecto salino, al mantenerse casi constante para $c \approx 0,1$ M (21), aplicando los datos obtenidos en la Tabla II, resulta:

| Substrato | Sal | $\Delta(k_1/k_1^0)/\Delta c$ |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------|
| XLVII | ClNa | 7,0 |
| | CF ₃ -SO ₃ Na | 20,7 |



GRAFICA II

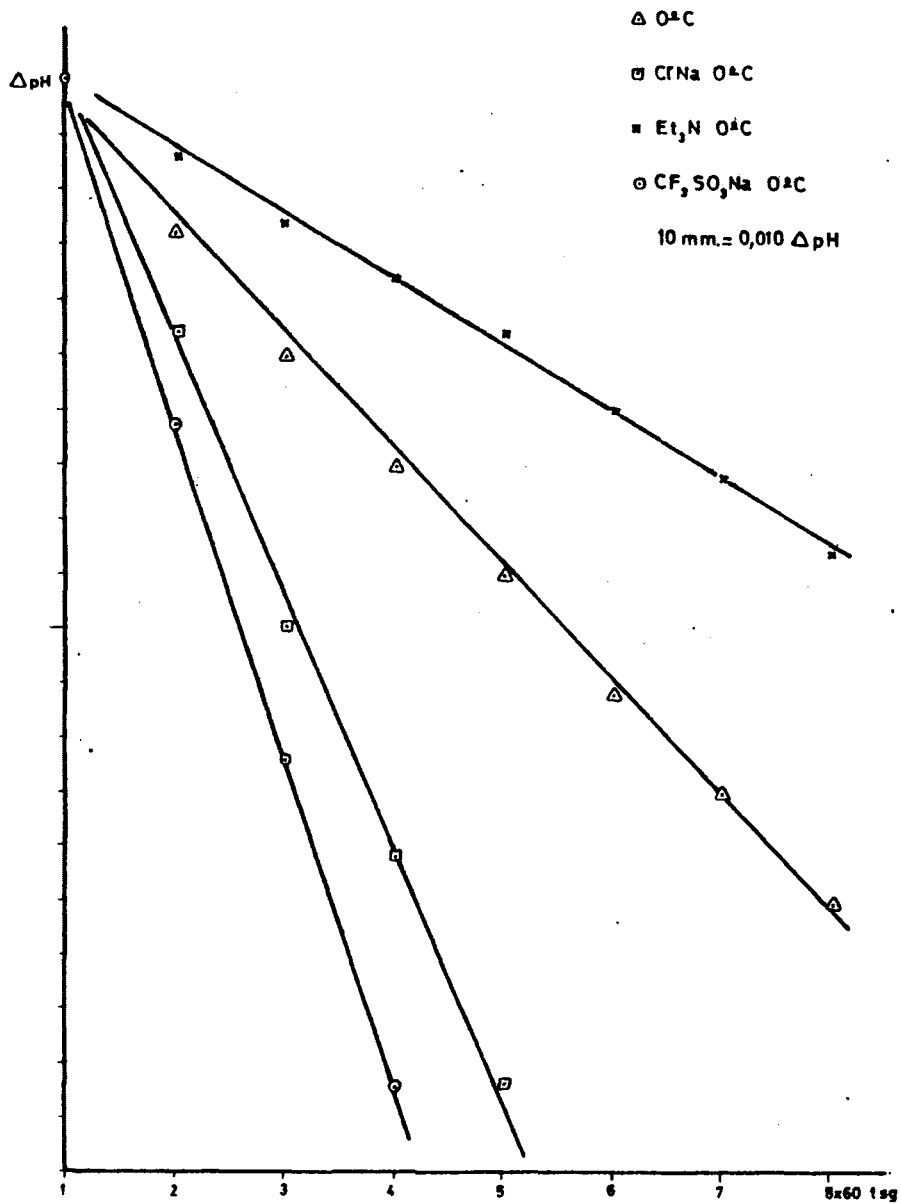


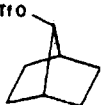
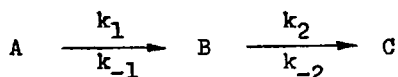


TABLA II

| Substrato | Medio | Temp. °C | $k_1 \cdot 10^3 (\text{sg}^{-1})$ | ΔH^\ddagger (Kcal/mol) | ΔS^\ddagger (u.e.) |
|--|---|----------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
|  XLVII | MeOH/H ₂ O (5/1) | -10,0 | $0,19 \pm 0,01$ | $8,8 \pm 0,4$ | -37 ± 2 |
| | MeOH/H ₂ O (5/1) | 0,0 | $0,44 \pm 0,02$ | | |
| | MeOH/H ₂ O (5/1) | +10,0 | $0,71 \pm 0,02$ | | |
| | 0,1 M ClNa | 0,0 | $0,75 \pm 0,02$ | | |
| | 0,1 M CF ₃ -SO ₃ Na | 0,0 | $1,35 \pm 0,07$ | | |
| | 10 ⁻² M Et ₃ N | 0,0 | $0,21 \pm 0,02$ | | |
|  L | MeOH/H ₂ O (5/1) | 0,0 | $0,32 \pm 0,01$ | $9,2 \pm 0,4$ | -39 ± 2 |
|  LXII (20) | AcOH | 25,0 | $(1,37 \pm 0,03) 10^{-4}$ | 29,5 | 0,0 |

No debe extrañar el hecho de que en un disolvente predominantemente alcohólico como el empleado, se presenten efectos salinos tan dispares como los observados; ello puede deberse a que el par iónico $\text{CF}_3\text{-SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus$ se asocia en mayor extensión que el par $\text{Cl}^\ominus \text{Na}^\oplus$ con los estados de transición correspondientes a las solvolisis de 7,7-bistrifiloxinerbornano (LVI) (24).

Dado el carácter unimolecular del proceso, cabe esperar que B (esquema 15) solvolicie mucho más rápidamente que A, ya que



conduciría al carbocatión LXIV, más estable que el LXIII, debido al mayor efecto +M del grupo -OR respecto al -OTf (fig. 4).



Figura 4

Resultaría así aplicable la conocida aproximación de Bodenstein [1] (23):

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = - \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_2} t \quad [1]$$

donde $[A_0]$ = concentración de XLVII inicial

$[A]$ = " " XLVII en el tiempo t

t = tiempo

que en nuestro caso al ser k_{-1} despreciable frente a k_2 conduciría a [2]

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = - k_1 t \quad [2]$$

Por lo tanto, nuestro proceso solvolítico sería equivalente al descrito por la ecuación [3], debiendo conducir la representación de pH frente a t a una recta, como efectivamente se observa (Gráfica I). A partir de la pendiente (m) de esta recta, puede calcularse k_1 mediante la ecuación [4], deducida a partir de [2] y [3].



$$k_1 = 2,30 \frac{m}{2} \quad [4]$$

Puede parecer anómalo que la constante de velocidad del 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) sea prácticamente idéntica a la 2,2-bistriloxinorborneno (L) (26), pues en principio el carbocatión homoalílico (LXVb) debería ser más estable que el LXVa. La explicación más correcta, a nuestro modo de ver, se basa en el tratamiento que de un problema similar hacen Gassman et al. (25); consiste en que el efecto +M del grupo triflato compensa el defecto de carga sobre el carbono α de un modo más efectivo que el doble enlace homoalílico; la forma canónica LXVa es entonces más importante que la LXVb, lo que determina que la energía de resonancia de LXVa sea comparable a la de LXVb (fig. 5).

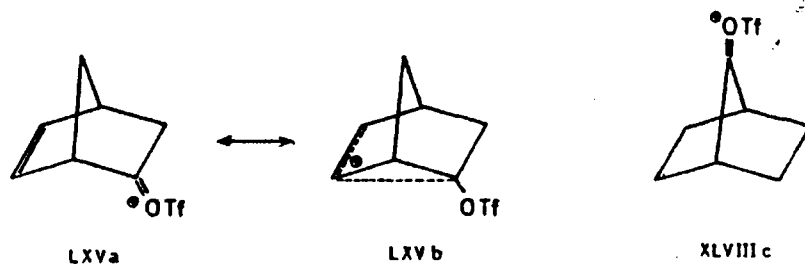


Figura 5

A favor de un considerable efecto +M del grupo triflato, está el hecho de que el triflato de 7-norbornilo (LXII) (Ta-

bla II) sufre una acetolisis muy lenta a 25°C (22), en contraste con la rápida solvolisis de 7,7-bistrifluoroxinorbornano (XLVII).

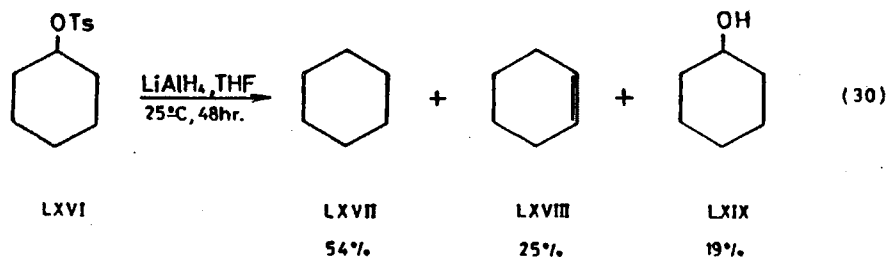
De todo lo expuesto puede concluirse que los cationes trifluoroxycarbenio se forman como intermedios en condiciones solvolíticas suaves, ejerciendo el grupo triflato un considerable efecto +M estabilizante.

II.6.- REACCION DE SULFONATOS CON HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO EN ETER ETILICO.

Hasta la fecha, el estudio de las reacciones de reducción del grupo sulfonato por el hidruro de litio y aluminio, se ha limitado a los tosilatos de alquilo, salvo algunas excepciones.

Los resultados obtenidos, dependientes tanto del sustrato como de las condiciones de reacción, pueden clasificarse dentro de los siguientes tipos:

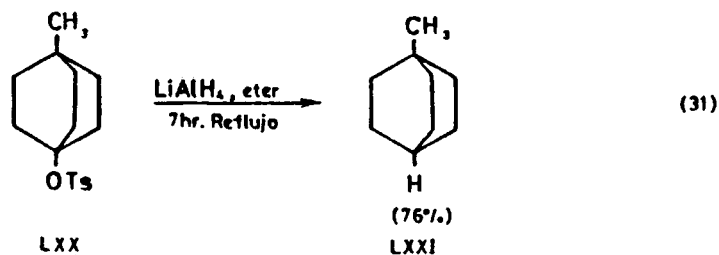
a) S_N2 .- Es el mecanismo de reacción más corriente en el caso de tosilatos de alquilo (29), utilizándose en síntesis orgánica para lograr la desoxigenación de alcoholes (30). Así, al hacer reaccionar el tosilato de ciclohexilo (LXVI) con $LiAlH_4$, rinde como producto mayoritario ciclohexano (LXVII) (esquema 16).



Esquema 16

b) S_N1 .- A diferencia del anterior, raramente ha podido demostrarse en la reducción de tosilatos de alquilo, empleando éteres como disolventes; en todo caso se trata de una reacción relativamente lenta (31). Un ejemplo de este tipo de procesos lo constituye la reacción con $LiAlH_4$ en éter del 1-metil-4-tosiloxi-bi-

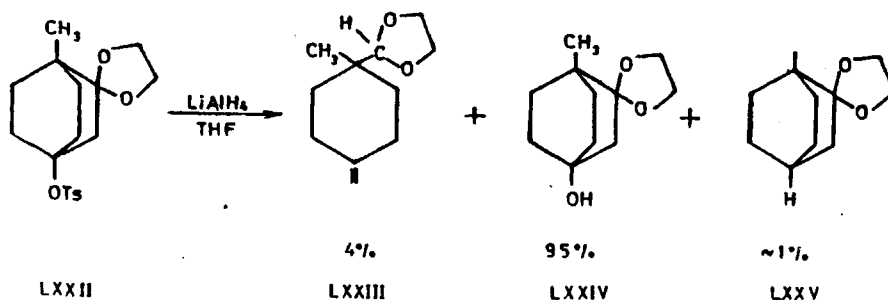
clo [2,2,2] octano (LXX) (Esquema 17) que conduce al correspon-



Esquema 17

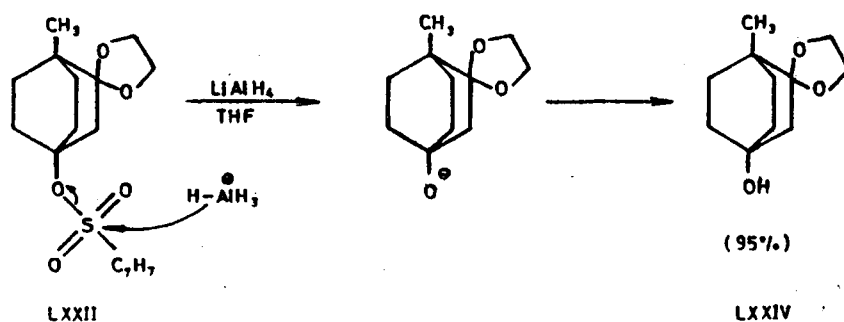
diente hidrocarburo, el cual no puede provenir de un proceso S_N2 , ya que la estructura del substrato impide la inversión de Walden.

c) Fisión S-O.- Este tipo de procesos daría lugar a la regeneración no solvolítica del carbinol de partida, lo cual resulta de interés en el caso de substratos con tendencia a la transposición (31) (32). Se ha podido demostrar en la reacción del 1-metil-4-tosiloxi-biciclo [2,2,2] octanon-2-etilencetal con $LiAlH_4$ (31) en disolución de THF, durante 24 horas a $20^\circ C$, pues se obtiene mayoritariamente 1-metil-4-hidroxi-biciclo [2,2,2] octanon-2-etilencetal (LXXIV) (Esquema 18).



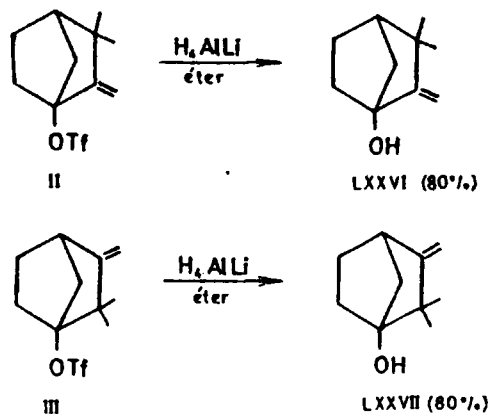
Esquema 18

El mecanismo de la fisión consiste en el ataque nucleófilo del LiAlH_4 al azufre, que conduce a la ruptura del enlace S-O, dando lugar al alcóxido correspondiente (esquema 19). Se trataría por tanto de un proceso análogo a la conocida reducción de los ésteres de los ácidos carboxílicos.



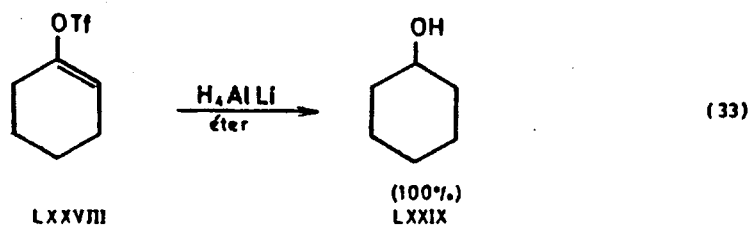
Esquema 19

En nuestro Laboratorio se ha encontrado que al tratar los triflatos de canfenilo-1 (II) y canfenilo-4 (III) con LiAlH_4 en éter dan lugar a carbinolos cabeza de puente LXXVI y LXXVII (esquema 20) mediante fisión S-O (32).



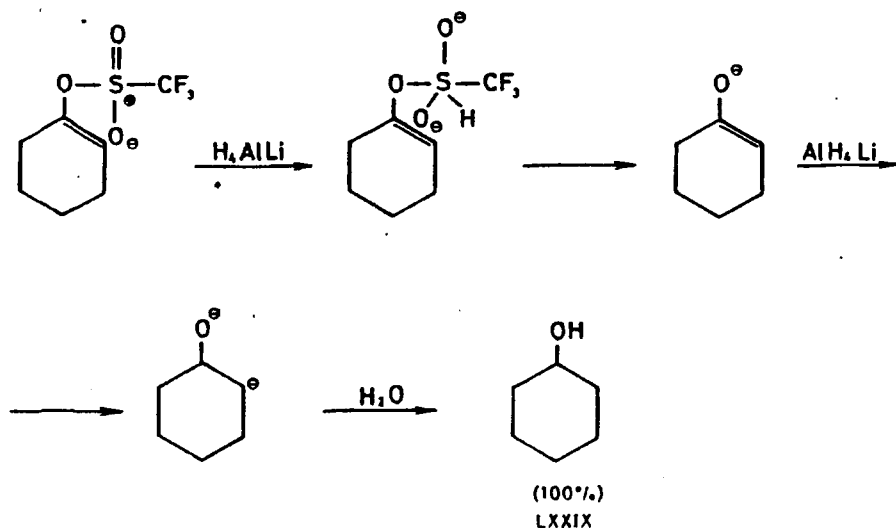
Esquema 20

De modo análogo, el triflato 1-ciclohexenilo (LXXVIII) en idénticas condiciones (33), rinde como único producto ciclohexanol (LXXIX) (esquema 21). Se trata de un proceso de fisión S-O ya que la estructura del substrato dificulta los procesos S_N2 y S_N1 .



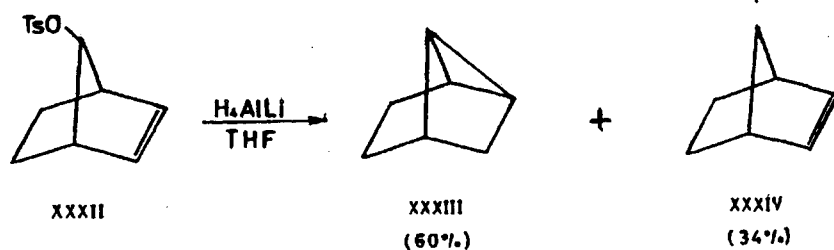
Esquema 21

Es de destacar, que la formación de ciclohexanol requiere la reducción del enolato de la ciclohexanona; ello no debe extrañar, pues el $LiAlH_4$ es capaz de atacar grupos carbonilo muy desactivados, como el anión carboxilato (esquema 22).



Esquema 22

ch) Se ha observado la formación de productos resultantes de procesos S_N2' , es decir, sustituciones nucleófilas bimoleculares con transposición, aunque no puede excluirse una componente de tipo S_N1 (34) (35). Ejemplo de este tipo de procesos es la reacción del tosilato de anti-7-norbornenilo (XXXII) con hidruro de litio y aluminio (34) (esquema 23) en tetrahidrofurano, que conduce a un 60% de triciclo [4,1,0,0^{3,7}] heptano (XXXIII) y 34% de norborneno (XXXIV).



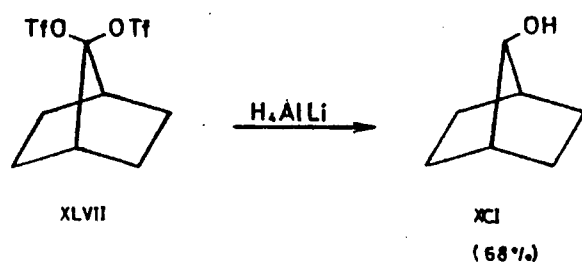
Esquema 23

d) Cabe mencionar, por último, que se han descrito procesos E_2 , acompañados en una extensión variable a los que acabamos de exponer.

II.6.1.- Reacción del 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) con hidruro de litio y aluminio.

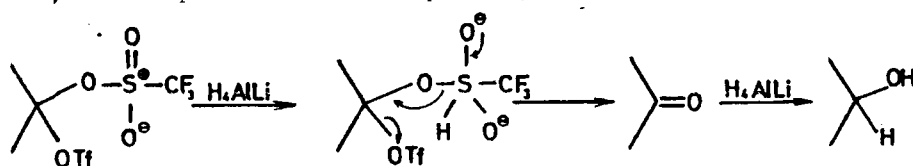
Como acabamos de ver, el grupo sulfonato puede reaccionar de muy distintos modos con el sistema $\text{LiAlH}_4/\text{éter}$, dependiendo de la estructura en la que se encuentra inserto. Por ello hemos creído de interés estudiar el comportamiento del nuevo tipo de sulfonatos, que en realidad constituyen los gem-bistriflatos.

Al hacer reaccionar XLVII con hidruro de litio y aluminio en suspensión de éter etílico a temperatura ambiente, se obtiene norbornan-ol-7 (XCI) (esquema 24) con un rendimiento del 68% .



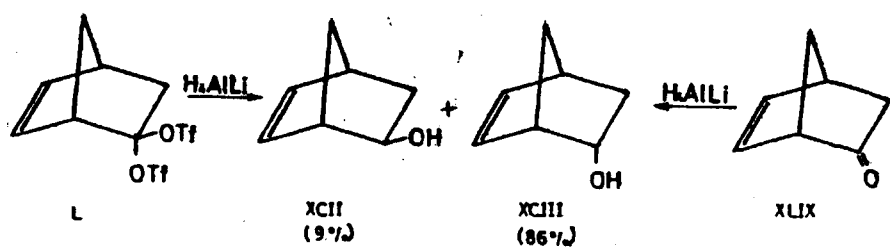
Esquema 24

Dada la estructura del producto de reacción, la reducción del triflato geminal parece seguir un mecanismo de fisión S-O, como se presenta en el esquema 25:



Esquema 25

Como prueba de este mecanismo, que involucra la formación de la correspondiente cetona, podemos aducir que en nuestro Laboratorio se ha encontrado que la reacción del 2,2-bistrifilinoxinorborneno (L) con LiAlH_4 (33) da lugar a la formación de los correspondientes carbinoles XCII, XCIII, en la misma proporción en que se obtienen a partir de la norbornenona-2 (esquema 26):

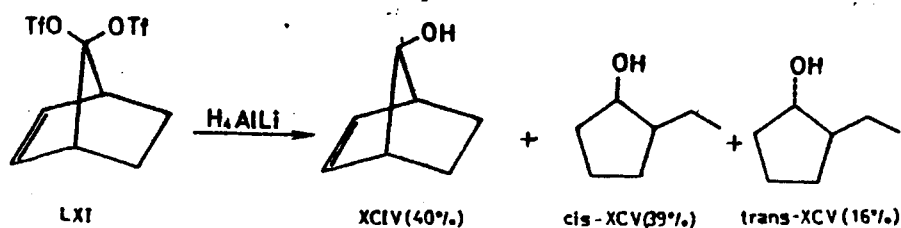


Esquema 26

A diferencia de los tosilatos de alquilo de estructura análoga (34) (35) (36), los triflatos geminales XLVII y L no dan lugar a hidrocarburos, que se formarían mediante un proceso $\text{S}_{\text{N}}2$. La disminución de reactividad $\text{S}_{\text{N}}2$ al pasar de los derivados monosustituidos a los gem-disustituidos, es cualitativamente similar a la observada en el caso de los derivados halogenados; la causa parece residir en el aumento de impedimento estérico que provoca la sustitución de un hidrógeno por un grupo triflato.

II.6.2.- Reacción del 7,7-bistrifiloxinorborneno (LXI) con hidruro de litio y aluminio.

Al hacer reaccionar LXI con hidruro de litio y aluminio en suspensión de éter etílico, a temperatura ambiente, se obtiene anti-norbornenol-7 (XCIV) y cis- y trans-2-etilciclopentanol-1 (esquema 27).



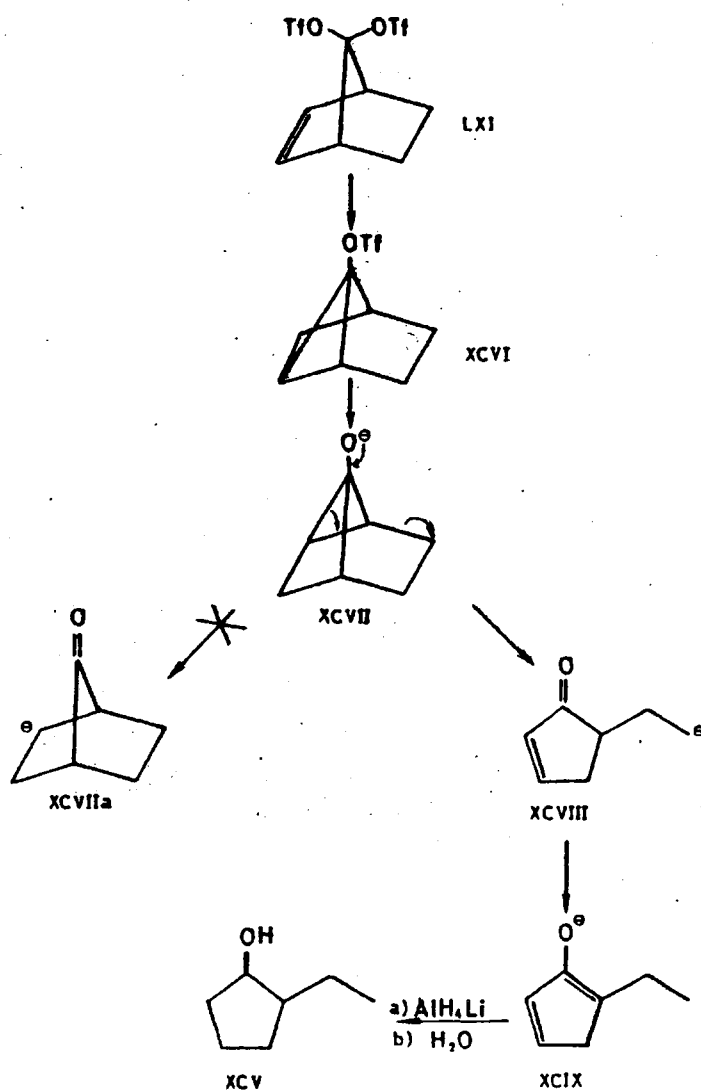
Esquema 27

La formación de XCIV se explica, siguiendo el proceso de fisión S-O propuesto (esquema 25) para el caso de XLVII (ver pag. 49). El hecho de que solo se obtenga el isómero "anti", es una prueba de que su mecanismo de formación involucra la correspondiente cetona, pues al reducir XXIX con LiAlH_4 (12), XCIV es el único producto que se detecta.

Se obtiene además, una proporción considerable de cis- y trans-2-etilciclopentanol-1 (cis-XCV y trans-XCV), cuya formación puede explicarse de acuerdo con las reacciones indicadas en el esquema 28.

La formación de XCVI a partir de LXI, transcurre según un proceso $\text{S}_{\text{N}}2'$, análogo al observado por Moore et. al. (34) para la reacción del tosilato de anti-norbornilo-7 (XXXII) (pag.48)

En nuestro caso puede excluirse un mecanismo S_N2 , ya que conduciría, en último término a la formación de norborneno, cuya presencia no pudo detectarse por GC/EM. La reacción debe se-

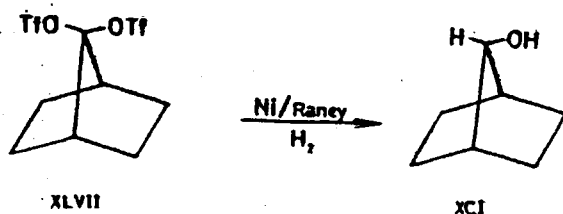


Esquema 28

guir entonces un mecanismo S_N1 o bien S_N2' . La reacción de XCVI, como la de otros triflatos cabeza de puente tensos (32) daría lugar a XCVII, que experimentaría una fragmentación concertada para dar XCVIII, liberándose así la elevada energía interna de XCVI, el cual puede considerarse como un derivado tenso del haurano. Puede descartarse un proceso por pasos, que en primer lugar daría como consecuencia la formación del carbanión XCVIIa, de un modo análogo a la conocida transposición de Favorskii, ya que XCVIIa se protonaría por el disolvente para dar lugar a la norbornanona-7 (XXVIII), mientras que ni esta ni su producto de reducción, el norbornanol-7 (XCI), pudieron encontrarse entre los productos de reacción. Por último, la reducción de XCIX con el exceso de $LiAlH_4$ conduciría al alcóxido (38) precursor de los carbinoles XCV. Es importante observar que la fragmentación de XCVII, transcurre concertadamente a pesar de no ser totalmente coplanares los enlaces que participan en ella, lo que supone una diferencia respecto a la fragmentación de Grob (39), explicable por la ya mencionada inestabilidad del sustrato.

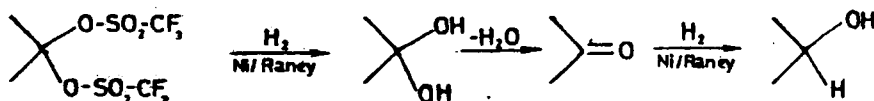
II.7.- HIDROGENOLISIS DE 7,7-BISTRIFLILOXINORBORNANO (XLVII)

Se ha realizado la reacción de hidrogenación catalítica del triflato 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII), empleando un gran exceso de níquel Raney (W-2) como catalizador, a temperatura ambiente, presión atmosférica y etanol como disolvente. En estas condiciones se obtuvo como único producto de hidrogenación norboranol-7 (XCI) (esquema 29).



Esquema 29

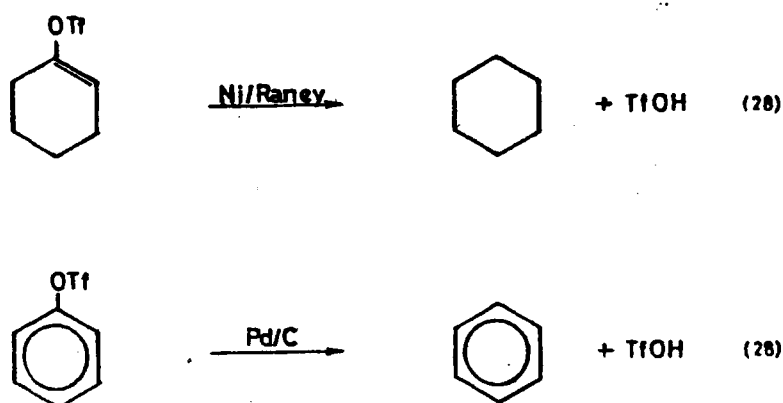
Tal resultado puede explicarse, en principio como resultado de una hidrogenolisis de los enlaces S-O, dando lugar a la cetona cuya hidrogenación conduciría al producto de reacción, de acuerdo con el siguiente esquema:



Esquema 30

Se trataría por tanto de un proceso formalmente análogo al que se observó en el caso de la reducción con hidruro de litio y aluminio. Sin embargo, los resultados obtenidos al hidrogenar otros triflatos están claramente en contradicción con cualquier proceso basado en una hidrogenolisis de los enlaces S-O. Así, la

hidrogenolisis de los triflatos de vinilo, en las mismas condiciones que las empleadas por nosotros, conducen con rendimientos prácticamente cuantitativos a alcanos, lo que habla en favor de una fisión O-C; del mismo modo se comportan los triflatos de arilo (28) (esquema 31):

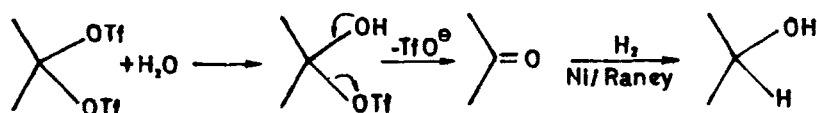


Esquema 31

Por otro lado no se observa ninguna reacción al intentar hidrogenar XLVII en presencia de Pt/Adams, lo cual es de atribuir a la imposibilidad de la fisión O-C, debido al impedimento estérico mutuo entre los grupos triflato, así como a los hidrógenos en "exo"; si fuera posible la fisión S-O debería producirse en este caso, pues la reacción no estaría sometida a un impedimento estérico grave.

Dadas estas circunstancias, lo más probable es que la formación del alcohol esté precedida por la hidrolisis del triflato en la superficie del catalizador, por el agua adsorbida en

la superficie de este durante el proceso de su preparación (esquema 32):

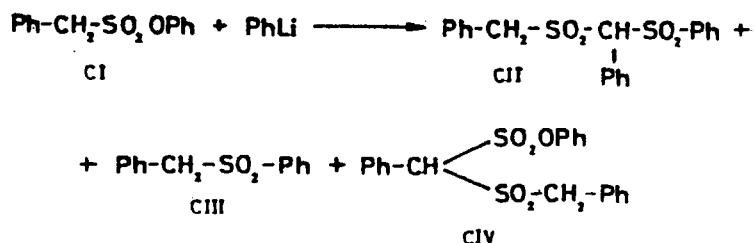


Esquema 32

II.8.- REACCION DE SULFONATOS CON n-BUTIL-LITIO

El estudio de las reacciones del grupo sulfonato con n-butil-litio se ha limitado, hasta la fecha a ésteres sulfónicos con hidrógenos en α (40) o α -ceto-triflatos (41).

Cuando el fenil-bencil-sulfonato (CI) se trata con fenil-litio, se forman CII, CIII, CIV, cuyas proporciones varían



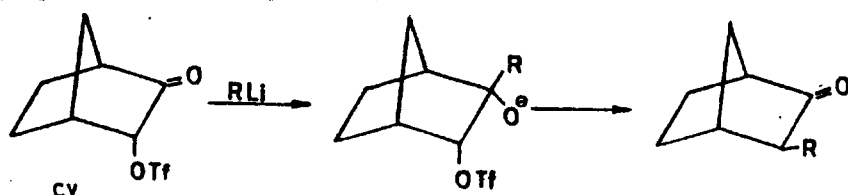
Esquema 34

según el disolvente empleado y temperatura a la que se realiza la reacción (esquema 34).

Shirota et. al. (40) proponen que CII, procede del α -sulfonilcarbanión intermedio, por ataque del reactivo al hidrógeno en α del éster sulfónico. CIII, se genera mediante un proceso de fisión S-O que transcurre con la formación de alcóxido y sulfona. CIV se forma, según dichos autores, mediante una condensación de Claisen análoga a la de los ésteres carboxílicos y que por primera vez se observa para los ésteres sulfónicos. Así la proporción de CIV aumenta considerablemente cuando se utiliza baja temperatura y tetrahidrofurano como disolvente.

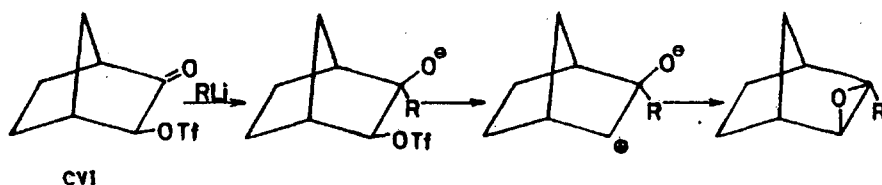
Recientemente, Creary et. al. (41) estudiaron la reacción de diversos nucleófilos con α -cetotriflatos.

El tratamiento del triflato de endo-biciclo [2,2,1]heptan-2-on-3-ilo (CV) con alquil litio conduce a productos de sustitución con transposición; la reacción se inicia por ataque exo al grupo carbonilo (esquema 35):



Esquema 35

Por el contrario, el exo-triflato (CVI) da lugar a un exo-epóxido, iniciándose la reacción por ataque endo; como la transposición endo del grupo R requiere una elevada energía de activación, se produce antes la salida del grupo triflato, seguida de la formación del epóxido (esquema 36):

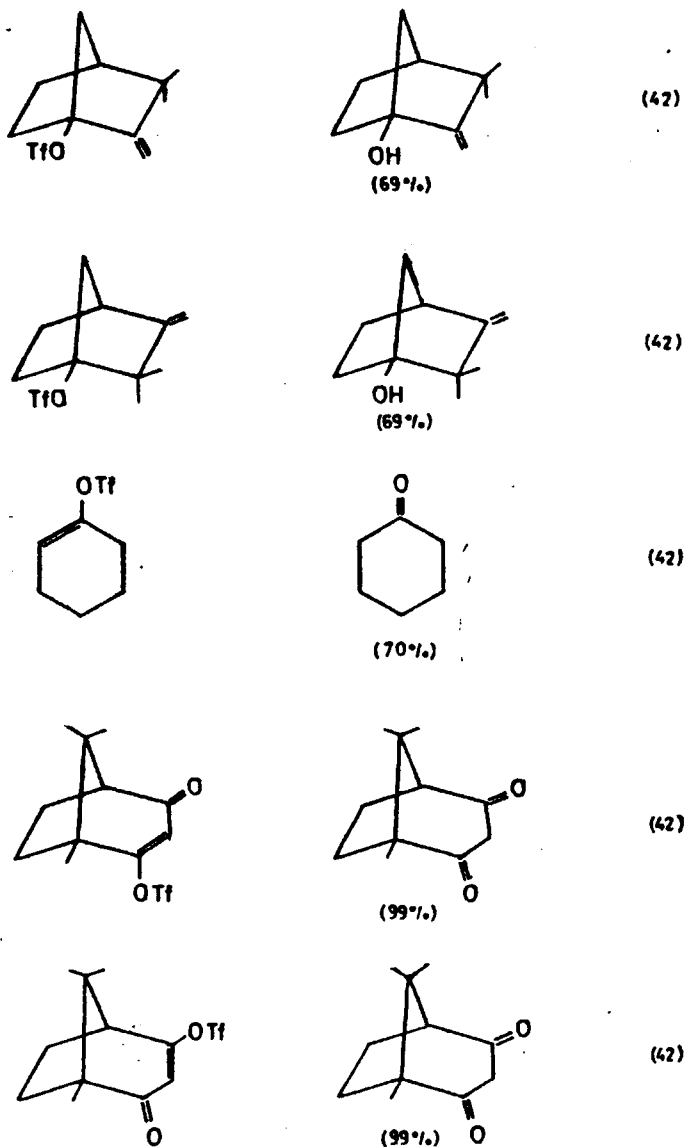


Esquema 36

En nuestro Laboratorio se ha encontrado, que triflatos cabeza de puente y triflatos vinflicos, incluso cuando estos se encuentran activados por un grupo carbonilo, reaccionan con n-butil-litio siguiendo un mecanismo de fisión S-O (42) (Tabla III).

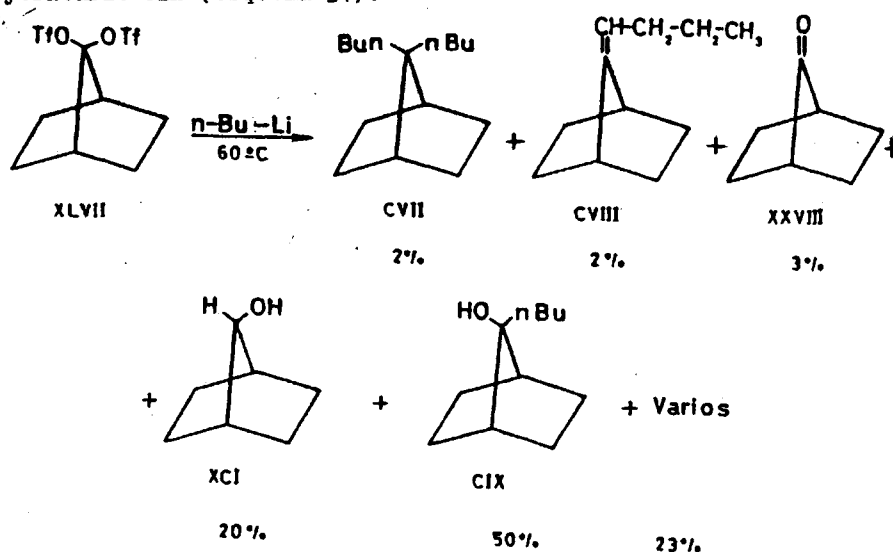
Hemos creído de interés determinar, experimentalmente, el camino preferido para el ataque del n-butil-litio al triflato geminal XLVII.

TABLA III



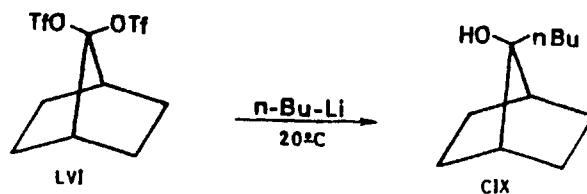
II.8.1.- Reacción de 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) con n-butil-litio.

Al hacer reaccionar XLVII con un exceso 2 molar de n-butil-litio, en n-hexano, a temperatura de reflujo, se detectaron pequeñísimas porciones de CVII, CVIII, siendo el producto mayoritario CIX (esquema 37).

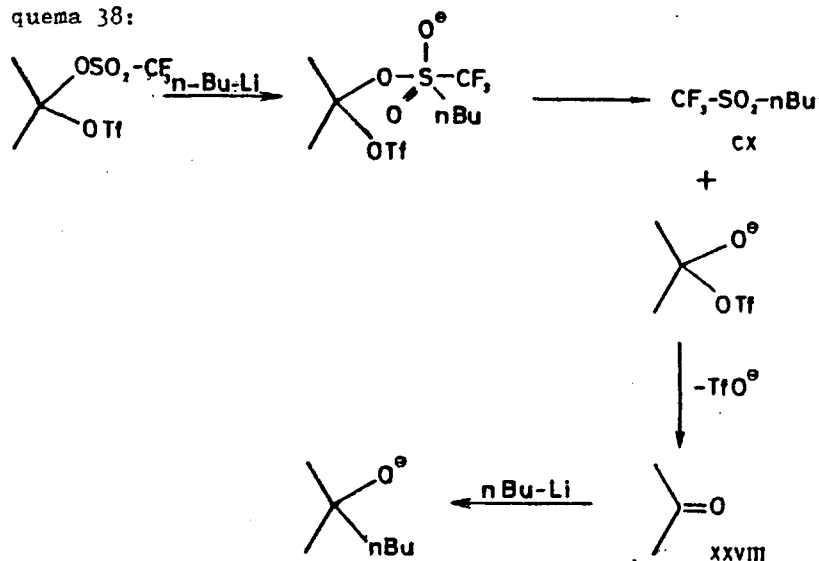


Esquema 37

El rendimiento en CIX aumenta al 68%, si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente.

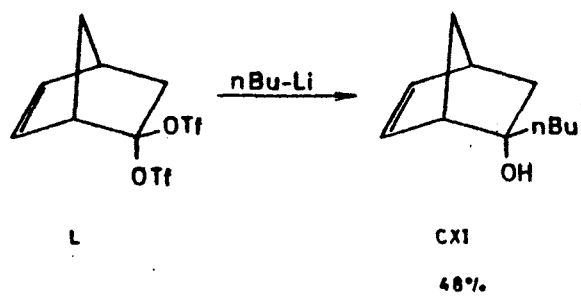


El resultado de esta reacción se puede explicar, admitiendo la formación como intermedio de la correspondiente cetona (XXVIII), que se originaría por fisión S-O de acuerdo con el esquema 38:



Es de esperar que CX, como las demás sulfonas (40), experimente un proceso de polimerización en el medio alcalino de reacción, lo que explicaría su ausencia entre los productos identificados.

Una prueba a favor de este mecanismo, lo constituye el hecho de que en nuestro Laboratorio se haya encontrado que al hacer reaccionar con n-butil-litio el triflato geminal L (42) conduce únicamente al isómero endo (esquema 39), como ocurre en la reacción de la norbornenona-2 (XLIX) con n-butil-litio.



Esquema 39

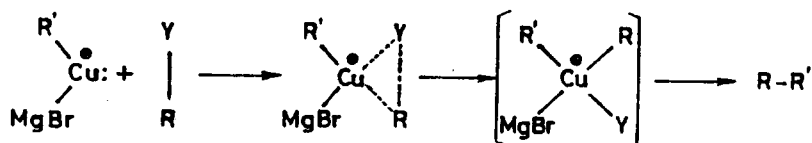
II.9.-REACCION DE SULFONATOS CON MAGNESIANOS

En 1974, Schlosser et. al. (43) encuentran que la reacción entre tosilatos de alquilo y bromuros de alquil-magnesio, en presencia de cantidades catalíticas de tetraclorocuprato de litio, conduce a productos de acoplamiento:



Los rendimientos, comprendidos entre 80 y 100%, son superiores a los obtenidos por Tamura et. al. (44) para la reacción de magnesianos con ioduros de alquilo, lo cual presta a este nuevo procedimiento un gran interés desde el punto de vista preparativo.

El proceso se inicia con la inserción de tipo carbénico de la especie reactiva del cobre, probablemente un complejo cuproso, al enlace C-Y (Y=I, OTs) (esquema 40):



El mayor rendimiento en el caso de los tosilatos se explica admitiendo que este grupo disminuye la energía de activación del proceso de inserción, debido a la formación de estados de transición cíclicos de cinco miembros (fig.6):

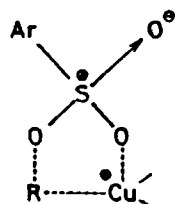
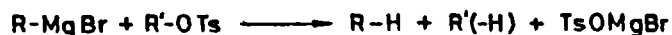


Figura 6

El mecanismo propuesto explica el hecho de que la reacción con tosilatos secundarios y terciarios transcurra con rendimientos muy bajos, pues en el estado de transición se presentarían fuertes interacciones estéricas. Debido a ello, el proceso predominante es la eliminación, siempre que el tosilato presente un β -H:


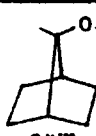




Recientemente, Creary et. al. (42) estudiaron la reacción de diversos nucleófilos con α -ceto-triflatos. El tratamiento del triflato de endo-biciclo[2,2,1]heptan-2-on-3-ilo (CV) con magnesianos conduce, como en el caso del n-butil-litio, a productos de sustitución con transposición, siguiendo el mismo proceso descrito en la pag. 58. Igualmente para el caso del exo-triflato CVI.

II.9.1.- Reacción del 7,7-bistrifililoxinorbornano (XLVII) con ioduro de metilmagnesio.

Con objeto de iniciar el estudio de la reactividad de los triflatos geminales frente a los magnesianos, se llevó a cabo la reacción de XLVII con ioduro de metilmagnesio, empleando diferentes condiciones de reacción; los resultados se resumen en la tabla IV.

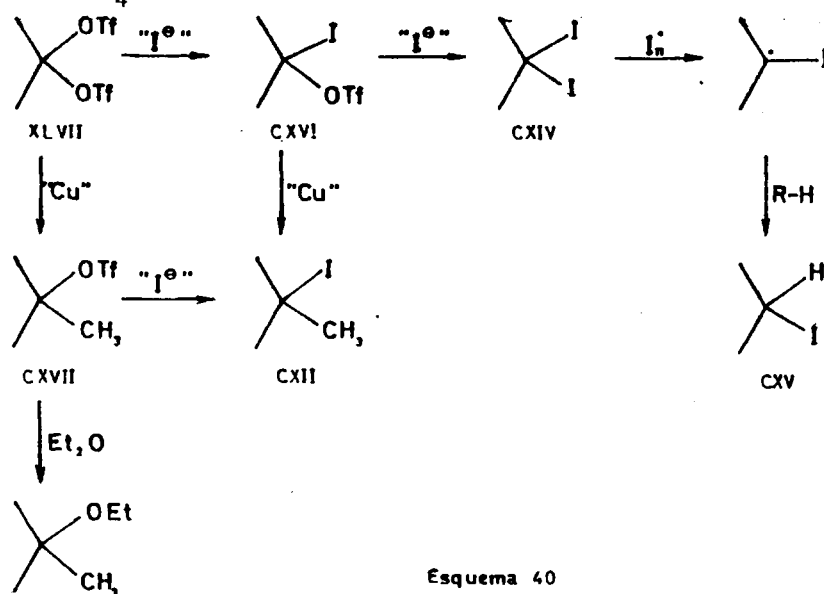
TABLA IV

| REACTIVO | PRODUCTO | | | | |
|--|---|--|---|--|-------|
| |  CXII |  CXIII |  CXIV |  CXV | Otros |
| CH ₃ MgI / Eter | 2 | 19 | 32 | 40 | 7 |
| CH ₃ MgI. •CuCl ₂ Li/Eter | 48 | 8 | | 28 | 16 |
| CH ₃ MgI/Benceno | | | | 61 | 29 |

Los números indican la composición porcentual de la fracción volátil, analizada mediante c.g. . La identificación de CXIII, CXIV y CXV se realizó a partir de sus propiedades espectroscópicas, previa separación por c.g. preparativa; la estructura de CXII se determinó por comparación de su espectro de masas con el de la muestra sintetizada por nosotros.

Como puede apreciarse, la reacción sigue un curso muy complejo; además de los productos identificados se originan otros que no se pudieron identificar con seguridad, debido a formarse en pequeñas proporciones individuales.

Las reacciones del esquema 40 permiten explicar la formación de los productos identificados. "I^e" indica una especie nucleófila del yodo, que puede ser tanto el magnesiano como el yoduro de magnesio presente en el medio, de acuerdo con el equilibrio de Schlenck. I₂[•] simboliza un iniciador de radicales libres, como el I₂Mg. Los pasos señalizados con "Cu" son aquellos catalizados por CuCl₄Li.



Esquema 40

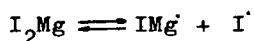
Como era de esperar, la adición de cantidades catalíticas de CuCl₄Li aumenta considerablemente la proporción de CXII, pero aún así no llega a sustituirse el segundo grupo TfO, ya que no pudo detectarse la formación de 7,7-dimetilnorborno (CXVIII). Ello se debe, sin duda, a que su precursor, CXVII, es un triflato terciario, estéricamente impedido para la inserción del organocuproso (véase pag. 64). A diferencia del metilo, el grupo triflato de XLVII no impide la inserción, debido seguramente a que

estabiliza por resonancia el estado de transición, además de presentar un menor requerimiento estérico que el metilo.

Otra posibilidad para la formación de CXVIII a partir de CXVII, sería una reacción de sustitución nucleófila, análoga a la que conduce a CXII y CXIII; la ausencia de CXVIII entre los productos de reacción, indica que el ataque nucleófilo de CH_3MgI a CXVII está controlado por carga, dando así lugar a CXII, o bien que el I_2Mg es más nucleófilo que el metilo del CH_3MgI , de tal modo que no llega a observarse el ataque de este último.

Si CXII se formase únicamente a partir de CXVII, no debería alterarse la relación CXII/CXIII por la presencia del catalizador. Se observa sin embargo el caso contrario, demostrando que CXII se forma por una vía adicional catalizada por el CuCl_4Li . Esta parece consistir en la inserción del organo-cuproso a CXVI, ya que si bien el iodo presenta un elevado requerimiento estérico, podría catalizar el correspondiente estado de transición por un efecto de tipo electrónico. Por otro lado, cabe esperar que la inserción al enlace C-OTf predomine sobre la correspondiente al C-I (vease pag. 63).

Es muy probable que CXV se forme a partir de CXIV en un proceso radicalico iniciado por la disociación homolítica del I_2Mg :



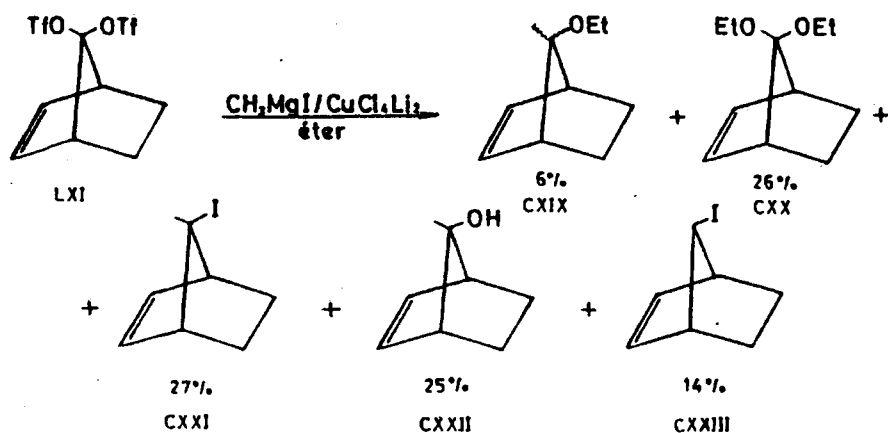
favorecida empleando benceno como disolvente o en presencia de sales de cobre. Un proceso radicalico daría cuenta también de la cantidad relativamente grande de productos secundarios que se forman en este tipo de reacciones.

A diferencia del n-butil-litio, el CH_3MgI no conduce a productos de fisión S-O, lo cual demuestra que las reacciones de sustitución nucleófila debidas a " I^\ominus " o bien la inserción catalítica, transcurren más rápidamente que la fisión S-O que podría desencadenar el metilo del magnesiano. Esta circunstancia presta interés preparativo a la reacción que acabamos de estudiar. Desde este punto de vista presenta particular interés la preparación de ioduros geminales, ya que pueden emplearse a su vez como precursores de carbencidos en la reacción de Simon-Smith. En la bibliografía consultada solo se ha encontrado un método de preparación, consistente en el tratamiento de hidrazonas con iodo (45), aunque los rendimientos suelen ser bajos (24 a 65%).

El papel desempeñado por el ioduro de magnesio pudo ponerse de manifiesto haciéndole reaccionar con XLVII en las mismas condiciones empleadas para la reacción con el ioduro de metilmagnesio. Se obtuvo así una mezcla compleja de productos entre los cuales pudo identificarse CXV, pero no CXIV, demostrándose así que este último se descompone por un mecanismo radicalico para dar CXV, que resulta favorecido por el ioduro de magnesio. Por otra parte, las propiedades nucleófilas de las disoluciones etéreas de ioduro de magnesio frente a los tosilatos, fueron puestas de manifiesto con anterioridad (46) (47).

II.9.2.- Reacción del 7,7-bistrifiloxinorborneno (LXI) con iodo-
ro de metilmagnesio.

Se llevó a cabo en presencia de cantidades catalíticas de CuCl_4Li_2 , empleando éter como disolvente. Los resultados obtenidos se resumen en el esquema 41.



Esquema 41

Los tantos por ciento se refieren a composición porcentual de la fracción volátil, analizada por c.g. Los productos CXXI, CXXII y CXXIII se identificaron por comparación de sus espectros de masas, registrados mediante la técnica de acoplamiento MS/GC, con las de los patrones obtenidos por nosotros a partir de la norbornenona-7. La estructura de CXIX y CXX se estableció únicamente a base de su EM.

La formación de CXIX, CXXI y CXXIII puede explicarse sin dificultad teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la reacción de XLVII en condiciones idénticas. La ausencia de un

derivado gem-diodado se justifica teniendo presente que su reducción radicalica para dar CXXIII transcurriría con mayor facilidad que la de CXIV (esquema 40), dado que sería mas estable el radical intermedio (fig. 7):

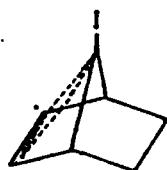
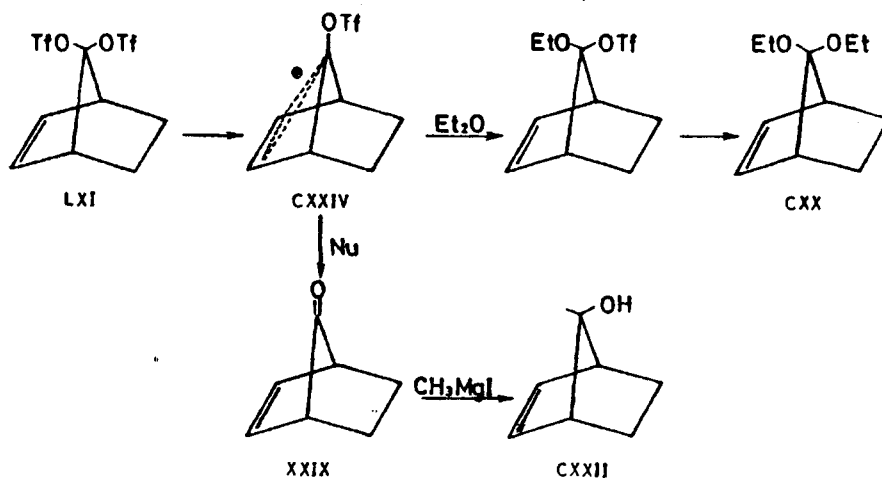


Figura 7

Productos de nuevo tipo, no detectados en la correspondiente reacción de XLVII, son el cetal CXX y el alcohol CXXII. El primero resulta, sin duda, de un simple proceso solvolítico, que transcurre con mayor facilidad que el correspondiente a XLVII, debido a que el carbocatión intermedio (CXXIV) se encuentra estabilizado por resonancia homoaliflica (esquema 42):



Esquema 42

El alcohol CXXII parece formarse en un proceso en competencia con la solvolisis, consistente en el ataque de un nucleófilo presente en el medio, incluyendo al disolvente, al S de CXXIV. En efecto, es de excluir un ataque directo a LXI, ya que no se observa en el caso de XLVII; por otro lado, CXXIV está activado para un proceso de fisión, debido a que el grupo triflato está unido a un carbono con una cierta carga positiva.

BIBLIOGRAFIA

II.10.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Subramanian L.R., Hanack M.
J. Chem. Educ. 80, 52, (1975)
- (2) García Martínez A., Gómez Marín M., Hanack M. et. al.
Tetrahedron Lett. 9 (1977)
- (3) Kraus W, Zartner G.
Tetrahedron Lett. 13 (1977)
- (4) García Martínez A., Herrera Fernández A., García Fraile A.
An. Quim. 0000 (1980)
- (5) García Martínez A., Martínez Alvarez R., Herrera A.
An. Quim. 0000 (1980)
- (6) Stang P.J., von R. Schleyer P., Hanack M.
Angew. Chem. Int. Edit. 521, 9, (1970)
- (7) Gould E.S., "Mechanisms und Struktur in der Org. Chem".
pag. 454. Verlag Chemie. Weinheim, 1969
- (8) Olah G.A.
Angew. Chem. 183, 85, (1973)
- (9) Winstein S., Stafford.
J. Am. Chem. Soc. 3135, 88, (1966)

- (10) Brown H.C., Bell H.M.
J. Am. Chem. Soc. 2324, 85, (1963)
- (11) Brookhart M., Winstein S.
J. Am. Chem. Soc. 3135, 88, (1966)
- (12) Gassman P., Pape P.
J. Org. Chem. 160, 29, (1964)
- (13) Mc. Bee F., Newcomer J.
J. Am. Chem. Soc. 946, 71, (1949)
- (14) Poch P.
J. Am. Chem. Soc. 2070, 26, (1961)
- (15) Adams, Roger,. "Org. Reactions".
Vol. 5. Ed. J. Wiley and Sons, New York.
- (16) Gassman P.G., Marshall J.L.
Org. Syn. 25, 48, (1968)
- (17) a) Gassman P.G., Hornback J.M., Marshall J.L.
J. Am. Chem. Soc. 6238, 93, (1968)

b) Gassman P. G., Pascone J.M.
J. Am. Chem. Soc. 7801. 95, (1973)

c) Gassman P.G., Feutiman A.F. Jr.
J. Am. Chem. Soc. 2549, 92, (1970)
J. Am. Chem. Soc. 1545, 91, (1969)

- d) Gassman P.G., Hornback J.M.
J. Am. Chem. Soc. 2487, 89, (1967)
- (18) García Martínez A., Espada I., Teso E.
Synthesis 382, 5, (1979)
- (19) García Fraile A., García Martínez A.
Tesis doctoral de García Fraile A. Resultados no publicados.
- (20) Hanack M.
Accounts Chem. Res. 209, 1, (1970)
- (21) Burken J., McLoughling V.C.R.
Tetrahedron 1, 21, (1965)
- (22) Su T.M., Sliwinski W.F., von R. Schleyer P.
J. Am. Chem. Soc. 5386, 91, (1969)
- (23) Hammett L.P. "Physikalische Org. Chem."
Weinheim, 1973.
- (24) Winstein S., Smith S., Darwist D.
J. Am. Chem. Soc. 5511, 81, (1959)
- (25) Gassman P.G., Zeller J., Lumb J.J.
Chem. Commun. 69, (1968)
- (26) García Martínez A., Espada I., Teso E.
An. Quim. 372, 75, (1979)

- (27) García Martínez A., Martínez Alvarez R., Herrera A.
 Synthesis. Remitido para su publicación.

- (28) Herrera Fernández A.
 Tesis Doctoral, (1978)

- (29) Dolby L.J., Rosencrantz D.R.
 J. Org. Chem. 1888, 28, (1963)

- (30) Krishnamurthy S., Brown H.C.
 J. Am. Chem. Soc. 1669, 95, (1973)

- (31) Kraus W., Chassin C.
 Tetrahedron 3681, 25, (1969)

- (32) García Martínez A., García Fraile A., Teso E.
 Pendiente su publicación

- (33) García Martínez A., Espada I., Teso E., Martínez Alvarez R.
 An. Quim. 0000, 00, (1980)

- (34) Moore W.R., Ward H.R.
 J. Am. Chem. Soc. 2091, 83, (1961)

- (35) Winstein S., Lewin A.H., Paude K. C.
 J. Am. Chem. Soc. 2324, 85, (1963)

- (36) Krishnamurthy S., Brown H.C.
 J. Org. Chem. 3066, 41, (1976)

- (37) Gould E.S., "Mechanisms und Struktur in der Org. Chem."
pag. 470. Verlag Chemie. Weinheim, 1969

- (38) Hajós A., "Complex Hydrides".
Elsemer. New York 1979

- (39) Grob C. A.
Angew. Chem. 621, 88, (1976)

- (40) Shirota Y., Nagai T., Tokura N.
Tetrahedron 3193, 25, (1969)

- (41) Creary X., Rollin A.J.
J. Org. Chem. 1798, 44, (1979)

- (42) García Martínez A., Espada I., Teso E.
An. Quim. 0000, 00, (1980)

- (43) Fouquet G., Schlosser M.
Angew. Chem. 50, 86, (1974)

- (44) Tamura M., Kochi J.
Synthesis 303, (1971)

- (45) Pross A., Stemhell S.
Aus. J. Chem. 989, 23, (1970)

- (46) Gore J., Roumestant M.L., Place P.
Bull. Soc. Chim. Fr. 169, (1976)

- (47) Place P., Roumestant M.L., Gore J.
Bull. Soc. Chim. Fr. 821, (1973)

PARTE EXPERIMENTAL

III.1.1.- Preparación de 1,2,3,4-tetracloro-5,5-dimetoxiciclo-
pentadieno (XXXVII) (1).

En un matraz de tres bocas provisto de fuerte agitación mecánica, refrigerante de reflujo y embudo de adición, se añade gota a gota una solución de 63,5 gr. (0,23 m.) de hexaclorociclopentadieno en 200 ml. de metanol absoluto sobre una disolución de 34,2 gr. (0,61 m.) de hidróxido potásico en 150 ml. de metanol ab soluto.

La adición se comienza a 48°C y se llega a una temperatura de 60°C al final de la misma, durando esta un total de 4 horas. Después de 2 horas acabada la adición, la mezcla de reacción se diluye con agua, se separa una capa orgánica anaranjada, la disolución acuosa se extrae con benceno y una vez juntos todos los extractos orgánicos, estos se secan sobre sulfato magnésico an hidro. Eliminado el disolvente, el resto orgánico se somete a una destilación a presión reducida provisto el aparato de una columna de Vigreux de 20 cm.; obteniéndose 45 gr. (Rt:70%) de un líquido amarillo de olor dulce con las siguientes propiedades físicas:
p. ebul. (bibliogr.) : 108-111 / 11mm.
p. ebul. (práct.) : 112-113 / 11mm.

I.R. (Vfilm) : 2925 (f), 2820 (f), 1635 (m), 1600 (mf), 1500 (f),
1210 (mf), 1120 (mf), 775 (f) cm^{-1} .

RMP (δ^{CDCl_3}) : 3,4 (singlete, 6H).
p.p.m.

III.1.2.- Preparación de 1,2,3,4-tetracloro-5,5-dimetoxibiciclo
2,2,1 hepteno-2 (XXXVIII) (2).

En un matraz de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo, se colocan 35 gr. de XXXVII. Se burbujea etileno durante 8 horas a 180-185°C y presión atmosférica.

El producto bruto de reacción se destila a presión reducida obteniéndose 26,5 gr. (69%) de un líquido incoloro con las siguientes propiedades físicas:

p. ebul. (bibliogr.) : 56°C / 0,05 mm.

p. ebul. (práct) : 82-84°C / 0,6 mm.

IR (ν_{film}) : 2925 (f), 2840(f), 1635(m), 1600(mf), 1450(f),
1210(mf), 1120(mf), 980(f), 790(f) cm^{-1} .

RMP ($\delta_{\text{CCl}_4}^{\text{p.p.m.}}$) : 3,65 (s 3H), 3,60 (s 3H), 2,4 (m 2H"exo"),
1,8 (m 2H "endo").

III.1.3.- Preparación de 7,7-dimetoxibiciclo[2,2,1]hepteno-2
(XXXIX) (3).

A una solución, con agitación vigorosa, de 32 gr. (0,109 m) de XXXVIII, 90 gr. (1,22 m) de alcohol tercbutílico y 525 cc. de THF bajo atmósfera de nitrógeno, se añade 59 gr. de sodio metal finamente dividido. La mezcla se calienta al comienzo de la reacción hasta iniciarse un suave reflujo, que se mantiene durante 8 horas con suave calefacción. No fué necesario enfriar la mezcla de reacción.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, el exceso de sodio se destruye lentamente con metanol (aprox. 500cc.). La mezcla de reacción se vierte sobre 2 litros de hielo y el matraz de reacción se lava con 70cc. de agua.

La solución se extrae con cuatro porciones de éter etílico de 300cc. cada una. La solución éterea se lava con 3 porciones de agua de 500cc. y una porción de 250cc. de solución acuosa saturada de cloruro sódico. Una vez separada la fase orgánica esta se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminado el disolvente, el producto bruto se destila a presión reducida con una columna Vigreux de 20cm. de larga, obteniéndose 9,5gr. de un líquido incoloro con las siguientes propiedades físicas:

p. ebul. (bibliogr.) : 74-78°C / 30 mm. (62,8% Rt²).

p. ebul. (práct.) : 70-77°C / 30 mm. (57% Rt²).

IR (ν_{film}) : 3060 (d), 2825 (f), 1650 (d), 1570 (d), 1450 (d), 1440 (d), 1200 (f), 1100 (f) cm⁻¹.

Espectro n°1.

RMP ($\delta_{\text{p.p.m.}}^{\text{CCl}_3\text{D}}$) : 6,05 (t, 2H olefínicos), 3,17 (s, 3H), 3,1 (s, 3H), 2,75 (m, 2H), 1,85 (m, 2H "exo"), 0,92 (m, 2H "endo").

Espectro n°1.

EM m/e (%B) : 80 (100), 139 (31), 123 (46), 107 (34), 91 (26), 59 (26).

Espectro n°1.

III.1.4.- Preparación de 7,7-dimetoxi-biciclo [2,2,1] heptano (XL)
(3).

En un matraz de hidrogenación, se colocan 5gr. (0,035 moles) de XXXIX, 50cc. de etanol del 95% y 0,14gr. de paladio al 5% sobre carbón; se agita bajo atmósfera de hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después de cuatro horas el catalizador se separó por filtración. El etanol se eliminó por destilación con una columna Vigreux de 10cm. de longitud. El producto bruto de reacción se destila a presión reducida obteniendo se 4gr. de un líquido con las siguientes propiedades físicas:

p. ebul. (bibliogr.) : 80°C /30 mm. (87%).

p. ebul. (práct.) : 78-80°C /30mm. (80%).

IR (film) : 2960 (f), 2825 (m), 1475 (d), 1455 (d), 1335 (f),
1185 (f), 1075 (f), 1100 (f), 1005 (f) cm^{-1} .

Espectro nº2.

PMP (CCl_4) : 3,2 (s, 6H), 1,90-1,75 (m, 6H), 1,55-1,25 (m,
p.p.m.) 4H).

EM m/e (%B) : 156 (83), 101 (100), 141 (19), 128 (22), 127 (83),
125 (80), 115 (60).

Espectro nº2.

III.1.5.- Hidrólisis ácida de 7,7-dimetoxi-norbornano (3).

12gr. (0,076m.) de XL se agitan vigorosamente con 20cc. de ácido sulfúrico al 5% durante 24 horas a 35°C. Se extrae con

tres porciones de 15cc. cada una de n-pentano, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y la solución se concentra por destilación a presión atmosférica. El residuo líquido se somete a una cromatografía de columna, usando como adsorbente gel de sílice y como eluyente una disolución de éter de petróleo/acetato de etilo 8:1. De esta forma se obtiene un sólido blanco, 4gr. (0,036m) (47% Rt²), de punto de fusión 76-78°C.

IR (ν_{CCl_4}) : 1862 (m), 1792 (f), 1779 (m) cm^{-1} .

Espectro n°3.

RMP ($\delta_{\text{p.p.m.}}^{\text{CCl}_4}$) : 2,15 (m, 2H), 1,80 (m, 4H "exo"), 1,23 (m, 4H "endo").

EM m/e (%B) : 110 (67), 81 (16), 54 (60), 67 (100), 41 (30).

Espectro n°3.

III.2.1.- Hidrólisis ácida de 7,7-dimetoxi-norborneno (3).

19,80gr. (0,128m) de XXXIX se agita vigorosamente con 25cc. de ácido sulfúrico al 5% durante 24 horas a 35°C. Se extrae con tres porciones de 20cc. cada una de n-pentano, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y la solución se concentra por destilación a presión atmosférica. El residuo se destila a presión reducida para dar 12,4gr. de norbornenona-2, con las siguientes propiedades:

p. ebul. (bibliogr.) : 66-70°C /34 mm. (91%).

p. ebul. (práct.) : 60-62°C /30 mm. (90%).

IR (ν_{film}) : 1862 (m), 1792 (f), 1779 (m) cm^{-1} .

Espectro nº4.

RMP ($\delta_{\text{p.p.m.}}^{\text{CCl}_4}$) : 6,38 (d, 1H olefínico), 6,30 (d, 1H olefínico)
2,62 (m, 2H), 1,80 (m, 2H "exo"), 1,05 (m, 2H
"endo").

Espectro nº2.

EM m/e (%B) : 80 (100), 79 (100), 76 (33), 52 (12), 39 (20).

Espectro nº4.

III.3.- Preparación de anhídrido trifluormetanosulfónico (4).

En un matraz de 500ml. con tres bocas, provisto de agitador mecánico de paletas y cabeza de destilación, se introducen 34gr. (0,225 moles) de ácido trifluormetanosulfónico. Se agregan 22,5gr. (0,16 moles) de pentóxido de fósforo en pequeñas porciones, manteniendo fría la mezcla de reacción con baño de hielo y fuerte agitación. Una vez concluida esta adición, se retira el baño de hielo y se calienta la mezcla lentamente hasta 110°C en un baño de silicona. Mientras sube la temperatura, la masa de reacción llega a ser tan viscosa que no se puede agitar.

El anhídrido bruto destila, después de una primera fracción rica en óxidos de azufre, a 80-83°C y se recoge en un matraz enfriado con un baño de hielo. Cuando cesa de destilar, se cambia el matraz por un colector el cual se enfría sumergiéndolo en un vaso Dewar que contenga acetona y nieve carbónica (aprox. -70°C) y se hace un ligero vacío con lo que acaba de destilar todo el anhídrido. Se recogen unos 20-25gr. (63-79%).

El anhídrido bruto se redestila con 5gr. de pentóxido de fósforo, obteniéndose unos 18-20gr. (60%) de anhídrido.

P. ebul. anhídrido : 81°C /760mm.

P. ebul. ácido : 164°C /760mm.

Es conveniente redestilar el anhídrido obtenido, cada vez que se vaya a utilizar en una síntesis de triflatos ya que posee una gran afinidad por el agua (hidrolizándose al ácido) y se descompone fácilmente. La descomposición parcial se aprecia porque toma un color que puede ir desde el amarillo hasta el rojizo y porque al abrir el frasco o matraz que lo contiene aparecen humos y olor a óxidos de azufre.

III.4.- Preparación de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) (5).

En un matraz de 50ml. de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y embudo de adición se colocan 3gr. (27,2 μ moles) de norbornanona-7, todo ello ausente de humedad y frío a 0°C. En estas condiciones se adiciona gota a gota 18gr. (0,058 moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico con fuerte agitación. Acabada la adición se retira el baño de hielo y se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. Después de 24 horas (1), se enfría de nuevo a 0°C la mezcla de reacción, se añade 15ml. de cloruro de metileno y se hidroliza lentamente con una solución fría de bicarbonato sódico; cuando cesa de emanar burbujas se pasa a un embudo de extracción separando la capa orgánica. Se extrae con tres porciones de 15ml. cada una de cloruro de metileno, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite muy viscoso negro.

Dicho aceite se somete a sublimación, K_p 0,01mm = 50°C, después de haber eliminado los polímeros con n-pentano (para ello se añade 5ml. de n-pentano, se enfría aproximadamente a 10°C y se filtra el precipitado) obteniéndose un sólido debilmente coloreado, 4,5gr. (11,4 mmoles 45%), que seguido de otra sublimación se obtiene 3,7gr. (35%) de un sólido blanco de punto de fusión 40-42°C.

Se recristaliza de n-hexano: p. fusión 42-43°C.

Microanálisis: Hallado %C= 27,23, %H= 2,67, %S= 16,57.

Teórico %C= 27,55, %H= 2,55, %S= 16,32.

IR (ν_{CCl_4}): 1250 (f, SO_2), 1410 (mf, SO_2), 1220 (mf, C-F), 1140 (mf, C-O) cm^{-1} .

Espectro nº5.

RMP ($\delta_{p.p.m.}^{CCl_4}$): 1,55 (m, 4H "endo"), 1,10 (m, 2H y 4H "exo").

Espectro nº3.

EM m/e (%B) : 243 (24, $M^{+}-OTf$), 214 (10), 207 (4), 110 (10), 109 (9), 93 (20, $M^{+}-OTf-HOTf$), 81 (100), 79 (20), 67 (20).

Espectro nº5.

(1) El tiempo de reacción se determinó sacando muestras del seno de reacción y analizándolas por IR, después de tratadas de modo conveniente, es decir, se hidroliza con disolución fría de bicarbonato sódico, se extrae con cloruro de metileno, se seca y elimina el disolvente.

En cromatografía en fase gaseosa el producto se descom
pone casi totalmente.

NOTA: Se realizó la reacción utilizando cloruro de metileno como disolvente, en presencia de carbonato sódico anhidro como base y al cabo de cuatro días se recuperó la norbornanona-7 inalterada.

III.5.- Preparación de 7,7-bistrifililoxinorbórneo (LXI) (5).

En un matraz de 100ml. con dos bocas, provisto de agitador magnético, refrigerante de reflujo y embudo de adición; todo ello ausente de humedad, se coloca una disolución de 1gr. (9 mmoles) de norbornanona-7 en 10ml. de cloruro de metileno y 1gr. de carbonato sódico anhidro.

Se adiciona gota a gota y con agitación una disolución de 7gr. (0,024 moles) de anhídrido trifluormetanosulfónico en 20 ml. de cloruro de metileno seco. Al adicionar se aprecia un suave reflujo de cloruro de metileno y un progresivo oscurecimiento de la mezcla de reacción.

Una vez que la adición ha concluido, se agita durante 24 horas, se añade 10ml. de cloruro de metileno y se filtra para eliminar el carbonato sódico. Se lava el filtrado con 100ml. de disolución saturada de bicarbonato sódico, se extrae con tres porciones de 20ml. cada una de cloruro de metileno y la disolución orgánica se lava con 50ml. de disolución saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro. El disolven-

te a una destilación de camino corto. Dando resultado negativo, pues a temperatura ambiente a $p=0,01\text{mm.}$, sufre polimerización.

El tiempo de reacción se ha determinado, mediante toma de muestras del seno de la reacción y posterior análisis de infrarrojo; observándose como disminuyen con el tiempo las bandas del grupo carbonilo y aumentan las del triflato.

No se observa la aparición de dicho producto, en cromatografía en fase gaseosa a pesar de haber probado varios tipos de columnas. Tampoco se ha logrado aislar utilizando cromatografía de elución, a través de una columna de 15cm. de larga y 1,5 cm. de ancha, con gel de sílice como adsorbente y variando la polaridad del eluyente, del éter de petróleo al acetato de etilo.

El producto bruto de reacción, una vez eliminados los polímeros con n-pentano ($R_t \approx 10\%$), de modo análogo al empleado para XLVII, se analiza por:

IR (ν^{CCl_4}) : 1250 (f, SO_2), 1415 (mf, SO_2), 1215 (mf, C-F),
1140 (mf, C-O), cm^{-1} .

Espectro nº6.

RMP ($\int^{\text{CCl}_4}_{\text{p.p.m.}}$) : 5,95 (t, 2H olefínicos), 3,45 (m, 2H), 2,07
(m, 2H "exo"), 1,25 (m, 2H "endo").

Espectro nº4.

El EM no se ha podido registrar, debido a no observarse dicho producto en cromatografía en fase gaseosa y no haber logrado aislarlo.

NOTA : Se intentó realizar la reacción en ausencia de disolvente y de base, dando resultado negativo.

III.6.1.- Hidrólisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII).

En una ampolla de 25cc. se prepara una disolución $5,4 \cdot 10^{-3}$ molar de 0,03gr. de XLVII (0,076mmoles), en 14ml. de una mezcla de metanol/agua en una proporción 3/4, equivalente al 57% de agua. La ampolla cerrada a la llama, se introduce en un termostato a 40°C durante 24 horas. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se satura la disolución con cloruro sódico y se extrae con 15ml. de éter etílico dividido en tres porciones. Los extractos orgánicos, se lavan una vez con 10ml. de disolución acuosa saturada en cloruro sódico y una vez con 10ml. de agua; se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida.

El residuo obtenido se analizó en cromatografía de gases, observándose dos productos, bajo las siguientes condiciones : Polifeniléter 110°C (2m, 10% sobre Chromosorb P-AW/DMCS (80-100)). A continuación se cromatografiaron en las mismas condiciones la norbornanona-7 (XXVIII) y 7,7-dimetoxi-norbornano (XL), siendo sus tiempos de retención idénticos a los productos resultantes de la solvolisis del triflato. Dichos productos se detectaron en una proporción del 77% de XXVIII y 23% de XL.

El producto bruto de reacción se analizó por CG/EM, coincidiendo los espectros de masas de los productos de solvolisis, con los espectros de las muestras preparadas por nosotros.

XXVIII : EM descrito en la pag. 84. Espectro nº3.

XL : EM descrito en la pag. 83. Espectro nº2.

III.6.2.- Metanolisis de 7,7-bistrifliloxinorborneno (LXI).

Partiendo de 0,2gr. de 7-norbornenona (1,85 mmoles) y 1,29gr. (4,62 mmoles) de anhídrido trifluormetanosulfónico, una vez eliminados los polímeros con n-pentano, se añade 0,045gr. (0,323 mmoles) de quinoleína, se adiciona 20ml. de metanol absoluto y cerrado en una ampolla se somete a 50°C durante 24 horas.

Transcurrido dicho tiempo, la disolución de metanol se satura con cloruro sódico, se extrae con 30ml. de éter etílico dividido en tres porciones y se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Eliminado el disolvente a presión reducida, se obtiene 0,1gr. de producto bruto que analizado en cromatografía en fase gaseosa, bajo las siguientes condiciones: U.C.C. 100°C (1m, 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh) se observa un solo producto cuyo tiempo de retención, analizado en las mismas condiciones coincide con el de 7,7-dimetoxinorborneno (XXXXIX).

El producto bruto de reacción se analiza por CG/EM, coincidiendo el EM del producto de reacción con el del 7,7-dimetoxinorborneno, preparado por nosotros.

XXXIX : EM descrito en la pag. 82. Espectro nº1.

III.6.3.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorborneno (XLVII), a -10°C , 0°C y 10°C .

Se disuelven 0,018gr. ($4,591 \cdot 10^{-2}$ mmoles) de XLVII en 10ml. de metanol a -10°C . Seguidamente se añaden 2ml. de agua resultando así una disolución $3,826 \cdot 10^{-3}$ molar en triflato; dicha disolución se termostatiza a -10°C y se comienza a medir la variación de pH con el tiempo (cada 60 segundos). Obteniéndose los siguientes resultados:

Temperatura -10°C .

| | 1ª medida | 2ª medida |
|--------|-----------|-----------|
| t seg. | pH | pH |
| 60 | 4,380 | 4,014 |
| 120 | 4,372 | 4,002 |
| 180 | 4,362 | 3,990 |
| 240 | 4,352 | 3,982 |
| 300 | 4,342 | 3,972 |
| 360 | 4,332 | 3,962 |
| 420 | 4,322 | 3,952 |
| 480 | 4,312 | 3,942 |
| 540 | 4,302 | 3,932 |
| etc. | 4,292 | 3,922 |
| | 4,282 | 3,912 |
| | etc. | etc. |

n=9

m=-1,6444 $\cdot 10^{-4}$

k=1,893 $\cdot 10^{-4}$ sg $^{-1}$.

n=9

m=-1,6777 $\cdot 10^{-4}$

k=1,931 $\cdot 10^{-4}$

$$k_{-10,0^{\circ}\text{C}} = (0,19 \pm 0,01) 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

Del mismo modo se realizan dichas medidas a 0°C y 10°C .

Siendo los resultados:

Temperatura $0,0^{\circ}\text{C}$.

| | 1ª medida | 2ª medida | 3ª medida |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| t seg. | pH | pH | pH |
| 60 | 4,884 | 4,520 | 4,492 |
| 120 | 4,852 | 4,418 | 4,474 |
| 180 | 4,824 | 4,382 | 4,448 |
| 240 | 4,802 | 4,358 | 4,422 |
| 300 | 4,782 | 4,350 | 4,398 |
| 360 | 4,762 | 4,336 | 4,374 |
| 420 | 4,740 | 4,218 | 4,346 |
| 480 | 4,722 | 4,296 | 4,322 |
| 540 | 4,702 | 4,280 | 4,308 |
| 600 | 4,678 | 4,262 | 4,300 |
| 660 | 4,650 | 4,246 | 4,292 |
| 720 | 4,620 | 4,234 | 4,280 |
| 780 | 4,596 | 4,216 | 4,250 |
| 840 | 4,576 | 4,206 | etc. |
| 900 | 4,560 | 4,194 | |
| etc. | 4,546 | 4,180 | |
| | 4,530 | etc. | |
| | etc. | | |

$n=15$ $n=11$ $n=9$
 $m=-3,8059 \cdot 10^{-4}$ $m=-3,721 \cdot 10^{-4}$ $m=-4,011 \cdot 10^{-4}$
 $k=0,437 \cdot 10^{-3} \text{ sg}^{-1}$ $k=0,428 \cdot 10^{-3} \text{ sg}^{-1}$ $k=0,460 \cdot 10^{-3} \text{ sg}^{-1}$

$$k_{0,0^{\circ}\text{C}} = (0,44 \pm 0,02) 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

Temperatura 10,0°C:

| | 1ª medida | 2ª medida | 3ª medida |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| t seg. | pH | pH | pH |
| 60 | 4,288 | 4,042 | 4,050 |
| 120 | 4,234 | | 4,012 |
| 180 | 4,186 | 3,914 | 3,954 |
| 240 | 4,156 | 3,880 | 3,922 |
| 300 | 4,142 | 3,850 | 3,888 |
| 360 | 4,110 | 3,820 | 3,854 |
| 420 | 4,078 | 3,790 | 3,822 |
| 480 | 4,044 | 3,769 | 3,798 |
| etc. | 4,010 | 3,746 | 3,776 |
| | etc. | etc. | etc. |

$n=9$ $n=6$ $n=7$
 $m=-5,40 \cdot 10^{-4}$ $m=-6,7522 \cdot 10^{-4}$ $m=-6,3450 \cdot 10^{-4}$
 $k=0,62 \cdot 10^{-3}$ $k=0,77 \cdot 10^{-3}$ $k=0,73 \cdot 10^{-3}$

$$k_{10,0^{\circ}\text{C}} = (0,71 \pm 0,02) 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

III.6.4.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistriflil-oxinorbornano (XLVII) en presencia de triflato sódico.

En primer lugar se prepara una disolución 0,116 molar en triflato sódico, disolviendo 1,0163gr. de triflato sódico (5,8 mmoles) en 50cc. de metanol.

Como en los casos anteriores, se disuelven 0,0202gr. de XLVII en 10cc. de la disolución de triflato sódico a 0°C y a continuación se añaden 2cc. de agua de hielo a 0°C. Resultando así, una disolución $4,294 \cdot 10^{-3}$ molar en XLVII y 0,0966 molar en triflato sódico.

Se termostatiza la disolución a 0°C y se comienza a medir las variaciones de pH con el tiempo, realizando las medidas cada 60 segundos.

Representando pH frente a tiempo en segundos (ver pag. 39) los puntos se encuentran dispersos en una recta que ajustada por mínimos cuadrados, obtenemos el siguiente resultado:

| | 1ª medida | 2ª medida |
|--------|-----------|-----------|
| t seg. | pH | pH |
| 60 | 5,894 | 5,924 |
| 120 | 5,832 | 5,804 |
| 180 | 5,770 | 5,734 |
| 240 | 5,710 | 5,654 |
| 300 | 5,622 | 5,580 |
| 360 | 5,560 | 5,490 |
| 420 | 5,484 | etc. |
| etc. | etc. | |

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| n=7 | n=6 |
| m=-1,140.10 ⁻³ | m=-1,205.10 ⁻³ |
| k=1,317.10 ⁻³ | k=1,387.10 ⁻³ |

$$k_{0,0^{\circ}\text{C}, \text{CF}_3\text{-SO}_3^{\ominus}} = (1,35 \pm 0,07) 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

Preparación de triflato sódico (6).

A 1,064gr. (7,6 mmoles) de ácido trifluormetanosulfónico en 10ml. de agua, se añade 1gr. de hidróxido sódico, se agita vigorosamente a 20°C durante una hora. Eliminada el agua, se obtiene un sólido blanco que se recristaliza de acetona.

III.6.5.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) en presencia de cloruro sódico.

Se prepara una disolución 0,155 molar en cloruro sódico, disolviendo 0,9072gr. (0,0155 moles) de cloruro sódico en 100ml. de metanol.

Se disuelven 0,0204gr. (5,204.10⁻² mmoles) de XLVII en 10ml. de la disolución de cloruro sódico a 0,0°C; añadiendo a continuación 2ml. de agua. Resultando así, una disolución 4,336.10⁻³ molar en XLVII y 0,129 molar en cloruro sódico.

Se termostatiza la disolución a 0,0°C y se comienza a medir las variaciones de pH con el tiempo, realizando las medidas cada sesenta segundos.

Representando pH frente a tiempo en segundos (ver pag. 39) los puntos se encuentran dispersos en una recta que ajustada por mínimos cuadrados, obtenemos el siguiente resultado:

| | 1ª medida | 2ª medida |
|--------|-----------|-----------|
| t seg. | pH | pH |
| 60 | 3,660 | 3,632 |
| 120 | 3,614 | 3,592 |
| 180 | 3,574 | 3,554 |
| 240 | 3,532 | 3,508 |
| 300 | 3,490 | 3,480 |
| 360 | 3,468 | 3,442 |
| etc. | 3,440 | 3,416 |
| | 3,418 | 3,394 |
| | 3,388 | 3,370 |
| | etc. | etc. |

| | |
|----------------------------|----------------------------|
| n=6 | n=5 |
| m=-6,5420.10 ⁻⁴ | m=-6,4666.10 ⁻⁴ |
| k=0,753.10 ⁻³ | k=0,744.10 ⁻³ |

$$k_{0,0^{\circ}\text{C}, \text{Cl}^{-}\text{Na}^{+}} = (0,75 \pm 0,02) 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

III.6.6.- Medidas cinéticas de la solvolisis de 7,7-bistriflil-oxinorborneno (XLVII) en presencia de trietilamina.

Se disuelven 0,0105gr. (2,678.10⁻² mmoles) de XLVII y 0,0080gr. (7,920.10⁻² mmoles) de trietilamina en 10ml. de metg

mol a 0,0°C; a continuación se añade 2ml. de agua de hielo a 0,0°C. Resulta así una disolución $2,23 \cdot 10^{-3}$ molar en XLVII y 6,60 molar en trietilamina. Dicha disolución se termostatiza a 0,0°C y se opera del modo habitual.

| t seg. | pH |
|--------|--------|
| 60 | 10,496 |
| 120 | 10,482 |
| 180 | 10,470 |
| 240 | 10,460 |
| 300 | 10,450 |
| 360 | 10,436 |
| 420 | 10,424 |
| 480 | 10,410 |
| 540 | 10,396 |
| etc. | 10,384 |
| | 10,372 |
| | 10,360 |
| | etc. |

n=9

$$m = -2,033 \cdot 10^{-4}$$

$$k_{0,0^\circ\text{C}, \text{Et}_3\text{N}} = 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ sg}^{-1}.$$

Cálculo de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger (7).

A partir de la ecuación:

$$\ln k = \lg A - \frac{E_A}{2,303 RT}$$

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

$$b = \lg \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R}$$

$$m = - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303R}$$

$$R = 1,986 \frac{\text{cal.mol}}{^\circ\text{K}}$$

$$\frac{k_B}{h} = 2,083 \cdot 10^{10} \text{ seg}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\lg \frac{k_B}{h} = 10,3186$$

| T | 1/T | lg k/T |
|-----|-------------------------|----------|
| 273 | $3,66300 \cdot 10^{-3}$ | -5,79588 |
| 283 | $3,53356 \cdot 10^{-3}$ | -5,60663 |
| 263 | $3,80228 \cdot 10^{-3}$ | -6,14120 |

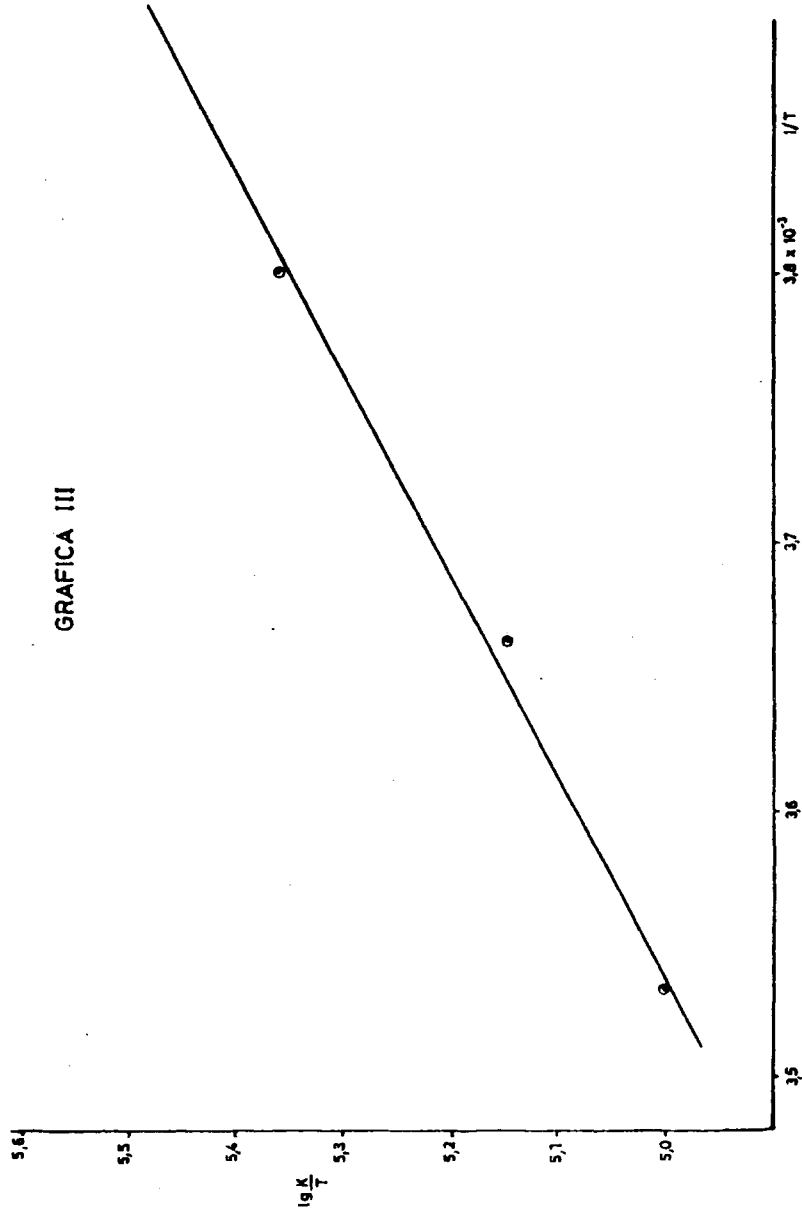
$$m = - 1850,678;$$

$$b = 2,09030;$$

$$\Delta H^\ddagger = 8,8^{+0,4} \text{ Kcal /mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -37^{+2} \frac{\text{cal.mol}}{^\circ\text{K}}$$

Estos datos se encuentran representados en la gráfica nºIII.



GRAFICA III

III.7.1.- Reacción de 7,7-bistrifililoxinorbornano (XLVII) con hidruro de litio y aluminio.

En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo y embudo de adición, todo ello aislado de humedad. Se adiciona, gota a gota, una disolución de 0,5gr. (1,3 mmoles) de XLVII en 5ml. de éter etílico anhidro, sobre una suspensión de 0,2gr. (5,2 mmoles) de H_4AlLi en 25ml. de éter etílico anhidro. Al adicionar el triflato se observa un suave reflujo. Terminada la adición se mantiene el reflujo, mediante una calefacción suave durante 23 horas (1).

Transcurrido dicho tiempo, se hidroliza la mezcla de reacción con disolución acuosa saturada de cloruro amónico; se extrae con éter etílico, se lava con disolución acuosa saturada de cloruro sódico y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Una vez eliminado el disolvente a presión reducida, el producto bruto de reacción 0,1gr. (68% Rt^2), se analiza en cromatografía en fase gaseosa; se observa un solo producto que después de recristalizarlo en n-hexano, sus propiedades físicas y espectroscópicas corresponden al norbornanol-7 (XCI).

p.fusión (bibliogr.) : 152,4-153,6 (3).

p.fusión (práct.) : 152-154

IR (ν^{CCl_4}) : 3620 (d), 1475 (d), 1455 (d), 1145 (m), 1060 (f) cm^{-1} .

Espectro nº7.

RMP (δ ^{CCl₄}_{p.p.m.}) : 3,62 (d, 2H), 3,18 (q, 1H), 1,8-0,95 (m, 10H).
Espectro nº5.

EM m/e (%B) : 112 (M⁺, 13), 113 (M⁺+1, 1), 94 (94), 79 (100),
70 (42), 68 (45).
Espectro nº6.

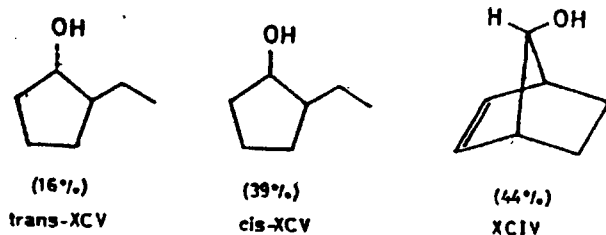
(1) El tiempo de reacción se determinó, obteniendo muestras del seno de reacción, tratándolas debidamente y analizándolas por IR.

III.7.2.- Reacción de 7,7-bistrifiloxinorborneno (LXI) con hidruro de litio y aluminio.

En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética, refrigerante de reflujo y embudo de adición, todo ello ausente de humedad. Se adiciona gota a gota el producto bruto (una vez eliminados los polímeros con n-pentano) correspondiente a la reacción de 0,3gr. (2,77 mmoles) de norbornanona-7 y 1,95gr. (6,94 mmoles) de anhídrido trifluormetanosulfónico en 5ml. de éter etílico anhidro, sobre una suspensión de 0,2gr. de hidruro de litio y aluminio (2,56 mmoles) en 20ml. de éter etílico. Después de 24 horas a temperatura ambiente, se hidroliza la mezcla de reacción con disolución acuosa saturada de cloruro amónico, se extrae con éter etílico, se lava con disolución acuosa saturada de cloruro sódico, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida.

El producto bruto de reacción 0,06gr. (Rtº 60%), se analiza en cromatografía en fase gaseosa, utilizando una columna

DGS a 100°C (2m, 1/4", 10% sobre Chromosorb W, 80-100 mesh). Se Observaron tres productos: trans-XCV, cis-XCV y XCIV en las proporciones indicadas.



Dichos productos fueron identificados al acoplar un cromatógrafo de gases al espectrómetro de masas, coincidiendo su tiempo de retención y espectros de masas con los patrones preparados por nosotros.

XCIV EM m/e (%B): 79 (100), 110 (68), 95 (30), 91 (30), 77 (28)
 . 67 (23), 55 (14), 39 (18).
 Espectro nº7.

cis-XCV EM m/e (%B): 57 (100), 81 (72), 67 (58), 68 (52), 96
 (52), 55 (50), 41 (32), 70 (28), 71 (24),
 114 (11), 99 (3).
 Espectro nº8

trans-XCV EM m/e (%B) : 57 (100), 67 (80), 81 (80), 68 (60),
 96 (32), 55 (40), 41 (33), 85 (28), 31
 (13), 58 (13), 114 (9), 99 (3,5).
 Espectro nº9.

III.7.3.- Preparación de anti-norbornenol-7 (XCIV) (3).

Se realiza su preparación según P. Gassman (3). Una di solución de 0,5gr. (4,6 mmoles) de norbornenona-7 en 10ml. de éter etílico anhidro, se añade gota a gota sobre una suspensión de 0,4gr. (5,1 mmoles) de hidruro de litio y aluminio en 20ml. de éter etílico. Finalizada la adición se calienta la mezcla de reacción, suavemente a reflujo durante dos horas. Transcurridas las cuales, se deja enfriar a temperatura ambiente, se hidroliza primeramente con éter húmedo, después con disolución acuosa saturada de cloruro amónico, se extrae con éter etílico, se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y el producto bruto de reacción se recristaliza en n-hexano.

p. fusión (bibliogr.) : 117-119°C (52%).

p. fusión (práct.) : 116-118°C (48%).

IR (ν^{CCl_4}) : 3610 (d), 3830 (f), 3030 (m), 2985 (f), 1620 (d),
1040 (f) cm^{-1} .

Espectro nº8.

RMP (δ^{CCl_4}) : 5,7 (q, 2H olefinicos), 3,3 (s, 1H), 2,3 (q, 3H)
p.p.m. 1,7 (m, 2H "exo"), 0,9 (m, 2H "endo").

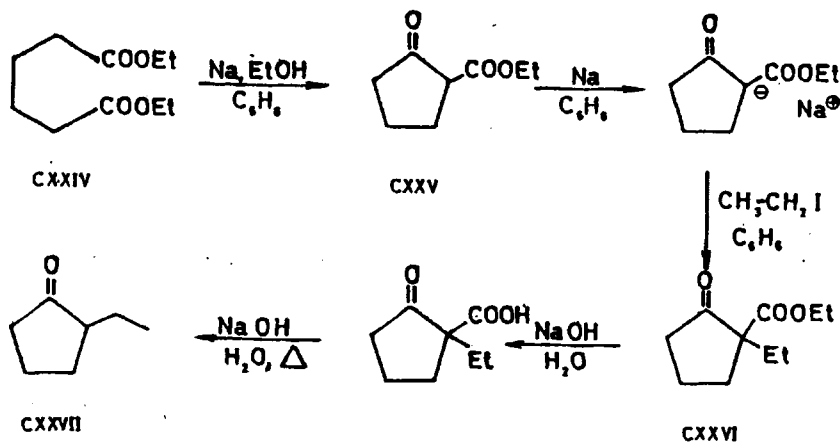
Espectro nº6.

EM m/e (%B): Descrito en la pag. 103.

Espectro nº7.

III.7.4.- Preparación de cis y trans-2-etil-ciclopentanol (trans-XCV y cis-XCV).

Se obtuvieron con un rendimiento del 72% y 20% respectivamente, por reducción con H_4AlLi de la 2-etil-ciclopentanona. A su vez, la 2-etil-ciclopentanona se preparó de acuerdo con Hückel et. al. (8), según el siguiente esquema:



III.7.4.1.- Obtención de 2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo (CXXV).

En un reactor de tres bocas equipado con refrigerante de reflujo, agitador mecánico eficaz y embudo de adición, todo ello ausente de humedad, se colocan 2,7gr. (0,11 moles) de sodio hilado y 70ml. de benceno anhidro. Con agitación se adicionan 16,6gr. (0,08 moles) de adipato de dietilo destilado y a continuación, 0,5ml. de etanol absoluto.

Comienza lentamente, una reacción exotérmica, formándose un precipitado de sal sódica muy abundante.

Siempre con agitación, se calienta la mezcla a reflujo durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se añade 15ml. de etanol y la masa de reacción, se vierte sobre agua, acidulando al rojo Congo con ácido clorhídrico 1:1.

El producto de reacción se extrae con 200ml. de benceno en varias veces; se lavan todos los extractos con disolución acuosa saturada de carbonato sódico; se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y el producto bruto de reacción se somete a destilación fraccionada con una columna Vigreux de 20cm. Obteniéndose 9gr. de CXXV p. ebul. (p=8mm): 95°C con 71% de rendimiento.

IR (ν_{film}) : 2985 (f), 1750 (f), 1720 (f), 1100 (f), 1190 (f)
cm⁻¹.

III.7.4.2.- Obtención de 1-etil-2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo (CXXVI).

En un reactor provisto de refrigerante de reflujo, agitador mecánico eficaz y embudo de adición, se hilan 1,1gr. de sodio (0,05 moles) sobre 50ml. de benceno anhidro y se añaden con agitación, 6,6gr. (0,04 moles) de 2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo gota a gota, enfriando y dejando estar con agitación durante 12 hpras.

La sal sódica que se forma, se trata con 8gr. (0,05 moles) de ioduro de etilo y se calienta a reflujo durante 4 horas. El producto de reacción, se trata con agua para disolver el ioduro sódico abundante formado y se extrae varias veces con benceno, se seca con sulfato magnésico anhidro, se elimina el disolvente y el producto bruto de reacción se somete a destilación fraccionada a 9mm. de presión, con una columna Vigreux de 20cm. de longitud para separarlo de CXXIV que haya quedado sin reaccionar. Así se obtienen 6gr. de CXXVI.

p. ebul. (p=9mm.) : 98°C.

III.7.4.3.- Obtención de 2-etil-ciclopentanona (CXXVII).

En un matraz de dos bocas, provisto de agitador magnético y refrigerante de reflujo se colocan tantos moles de éster a moles de NaOH acuoso al 5% en relación 1/1,5 (4,6gr. (0,02 moles) de CXXVII, 1,6gr. de NaOH en 32ml. de agua). Durante cuatro horas se agita vigorosamente con lo que se saponifica el éster y se descarboxila parcialmente.

Se completa la descarboxilación, calentando a ebullición durante seis horas. La mezcla se enfría y se observan dos capas. El producto se extrae con éter etílico en un extractor líquido-líquido durante 3 horas. se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el éter.

El producto se destila a presión atmosférica, obteniéndose 1,5gr (68% Rt°).

p. ebul. (p=760mm.) : 142°C.

IR (ν_{film}) : 2950 (f), 2860 (f), 1730 (f), 1365 (a), 1150 (f)
cm⁻¹.

III.7.4.4.- Preparación de cis- y trans-2-etil-ciclopentanol
(trans-XCV, cis-XCV).

Una disolución de 0,5gr. (4,4 mmoles) de 2-etil-ciclopentanona en 10ml. de éter etílico anhidro, se añade gota a gota, sobre una suspensión de 0,4gr. (5,1 mmoles) de hidruro de litio y aluminio en 20ml. de éter etílico. Finalizada la adición, la mezcla se calienta a reflujo durante una hora, se deja enfriar a temperatura ambiente, se hidroliza primero con éter húmedo y después con disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con éter, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida.

El producto bruto de reacción 0,3gr. (60% Rt²), se analiza en cromatografía en fase gaseosa cuantitativa, obteniéndose 72% y 20% respectivamente de cis-XCV y trans-XCV, se utilizó columna BDS 110°C (1m, 1/4", 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80mesh).

Se realizó su EM por acoplamiento EM/CG, coincidiendo sus espectros con los descritos en la página 103.

cis-XCV EM m/e (%B) : Descrito en la pag. 103.
Espectro nº8.

trans-XCV EM m/e (%B) : Descrito en la pag. 103.
Espectro nº9.

III.8.- Preparación de níquel Raney tipo W-2 (9).

El níquel Raney se preparó, añadiendo pequeñas porciones de aleación Ni-Al (50%) sobre una disolución de hidróxido sódico (preparada a partir de 127gr. de NaOH y 500ml. de agua destilada) contenida en un matraz de dos litros equipado con agitador y enfriado con baño de hielo a 10°C.

Se añaden en total 100gr. de aleación, de forma que la temperatura no alcance los 25°C. Cuando se ha añadido toda la aleación (lo que requiere aproximadamente una hora), se para la agitación, se quita el baño de hielo y se deja a temperatura ambiente.

Cuando el desprendimiento de hidrógeno se hace lento, se coloca en un baño de vapor, manteniéndolo en él hasta que el hidrógeno se vuelve a desprender lentamente (unas 8 o 10 horas). Al comienzo de este período hay que tener cuidado de no calentar demasiado rápidamente a fin de evitar la formación de espumas. El volumen se mantiene constante añadiendo agua destilada cuando sea necesario. Finalizada la calefacción, se decanta la solución, se añade agua destilada hasta el volumen original, se agita, se deja reposar y se decanta otra vez.

Se pasa el níquel a un matraz de 1 litro con agua destilada y se vuelve a decantar. Se añade una solución de 17gr. de NaOH en 170ml. de agua destilada, se agita y se vuelve a decantar. Se lava hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro (30 a 40 lavados). Se lava después tres veces con etanol del 95% y a continuación tres veces más con etanol absoluto.

III.8.- Hidrogenolisis de 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) utilizando níquel Raney como catalizador (10).

En un matraz de 100ml. con dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y un tubo para borboteo de gases, se colocan 0,5gr. (1,2 mmoles) de XLVII en 50ml. de etanol del 96%. Se añade níquel-Raney W-2 (preparado a partir de 4gr. de aleación) y se burbujea hidrógeno a temperatura ambiente agitándose la mezcla magnéticamente.

El curso de la reacción se sigue por espectroscopía infrarroja. A las 14 horas de borboteo han desaparecido casi por completo las bandas correspondientes al triflato y después de dos horas más, la reacción se da por terminada.

La mezcla de reacción se filtra sobre celita a fin de eliminar el azufre formado y el etanol se elimina casi completamente en un aparato de destilación provisto de una columna de Vigreux de 40cm., obteniéndose así 0,1gr. (72% Rt^o). En el análisis por cromatografía de gases se observó un único producto. Realizado su EM con acoplamiento EM/CG resultó ser norbornanol-7. Coincidiendo su espectro de masas con el del patrón preparado por nosotros, se encuentra descrito en la pag. 102. Espectro nº6.

III.8.- Hidrogenolisis de 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) utilizando óxido de platino como catalizador.

En un matraz de hidrogenación se coloca una disolución de 0,2gr. (0,5 mmoles) de XLVII en 10ml. de n-pentano sobre 0,02

gr. de óxido de platino, bajo atmósfera de hidrógeno a una presión de 2 atmósferas. Después de agitar la mezcla durante 48 horas, se extrae una pequeña muestra y una vez eliminado el disolvente y el catalizador, se realiza un espectro de IR, comprobándose que el producto inicial, XLVII, permanece inalterado.

III.9.1.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) con n-butil-litio en n-hexano a 60°C.

En un matraz de 3 bocas provisto de refrigerante de reflujo, embudo de adición y atmósfera de nitrógeno, se coloca una suspensión de 6ml. de n-hexano con 4ml. de disolución de n-butil-litio (0,8gr. 10 mmoles). Se añade gota a gota una disolución de 1gr. (2,55 mmoles) de XLVII en 4ml. de n-hexano con fuerte agitación.

Acabada la adición, calentamos hasta alcanzar un suave reflujo durante cinco horas. Se deja alcanzar la temperatura ambiente, se hidroliza lentamente con agua, se extrae con n-hexano, se lava con disolución saturada de cloruro sódico y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el disolvente a presión reducida, el residuo (0,4gr.) se analizó en cromatografía en fase gaseosa bajo las siguientes condiciones : BDS, 120°C (2m, 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh). Resultando la siguiente composición cuantitativa:



(1), .79 (20).

Espectro nº11.

CVII EM m/e (%B) : 208 (32), 194 (2), 155 (3), 125 (8), 96 (14),
82 (13), 68 (100), 56 (14), 55 (9).

Espectro nº12.

III.9.2.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) con n-
-butil-litio en n-hexano a temperatura ambiente.

En un matraz de tres bocas con refrigerante de reflujo, embudo de adición y atmósfera de nitrógeno, se colocan 13ml. de disolución de n-butil-litio (0,8gr., 0,01 moles) en 5ml. de n-hexano a 0°C. Se le añaden gota a gota 2gr. (5,0 mmoles) de XLVII disuelto en 6ml de n-hexano seco, con fuerte agitación.

A las dos horas de finalizada la adición, sacamos una muestra del seno de reacción, tratada de un modo habitual se realiza un espectro de IR, resultando ser todo el producto triflato.

Retiramos el baño de hielo y dejamos que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. Después de veintiuna hora de reacción, hidrolizamos lentamente con agua, se extrae con n-hexano, se lava con disolución saturada de cloruro sódico y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el disolvente a presión reducida, el residuo 1,6gr. se analizó por espectrometría de masas acoplado a un cromatógrafo de gases, observándose la presencia de 7-n-butil-norbornanol-7 (CIX). Se realizó una valoración cuantitativa en cro-

matografía de gases, bajo las siguientes condiciones: UCC, 100°C (1m, 10% sobre Chromosorb GAW 60/80 mesh). Resultando la mezcla de reacción rica en un 67% en 7-n-butil-norbornanol-7 (CIX). Dicho producto se separa del bruto de reacción en cromatografía de elución, utilizando como adsorbente gel de sílice y cloroformo como eluyente. Obteniéndose así un producto con las siguientes propiedades espectroscópicas:

IR (ν_{CCl_4}) : 3610 (d), 1460 (d), 1015 (d) cm^{-1} .

Espectro nº9.

RMP ($\delta_{\text{C}_1_3\text{D}}$) : 1-1,9 (m)
p.p.m.)

Espectro nº7.

EM m/e (%B) : 168 (35), 150 (6), 139 (50), 126 (41), 101 (91),
85 (64), 84 (100).

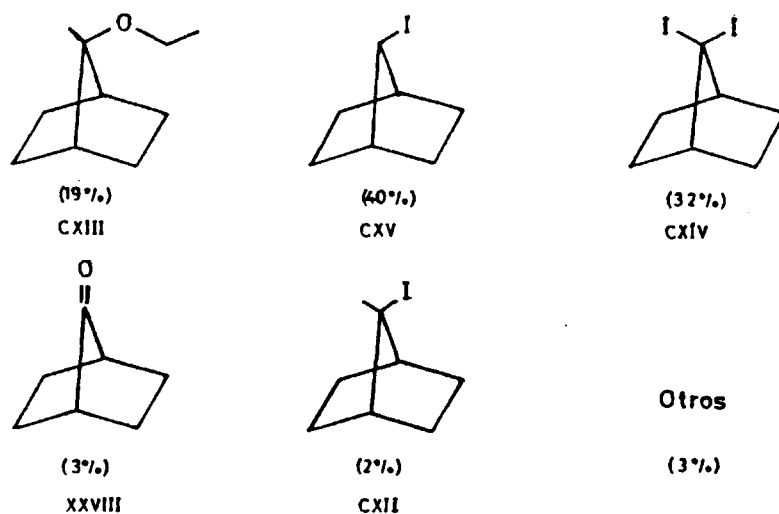
Espectro nº10.

III.10.1.- Reacción de 7,7-bistrifiloxinorbornano (XLVII) con
ioduro de metil magnesio en éter etílico.

En un matraz de dos bocas provisto de refrigerante de reflujo y embudo de adición, todo ello ausente de humedad, se coloca 0,2gr. de magnesio (0,01 moles) con 5ml. de éter etílico anhidro. Con fuerte agitación se añade 1,66gr. de ioduro de metilo disuelto en 4ml. de éter etílico anhidro. Comienza un suave reflujo que se mantiene añadiendo gota a gota la disolución de ioduro de metilo. Después de una hora a reflujo, dejamos que alcance la temperatura ambiente y se añade gota a gota una disolución de 1gr. de XLVII en 3ml. de éter etílico anhidro.

Se observa una reacción violenta; después de tres horas y media a suave reflujo, se hidroliza lentamente con una disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 15ml. cada una de éter etílico; la disolución eterea se lava con disolución acuosa saturada de cloruro sódico, después con solución acuosa saturada de bisulfito sódico y seguidamente de nuevo con disolución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el disolvente a presión reducida, se obtiene 0,24gr. de una mezcla de productos que valorada en cromatografía de gases, bajo las siguientes condiciones: BDS, 110°C (1m, 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh), arroja el siguiente resultado:



Los tres productos mayoritarios, se separaron en cromatografía de gases.

tografía de gases preparativa, bajo las siguientes condiciones: Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21 con columnas de Dietilenglicol (20% sobre 80% Chromosorb P-AW/DMCS (60/80), dimensiones 2' x 3/8"). Temperatura de la cámara de inyección y FID: 200°C. Temperatura de columnas 110°C al comenzar la inyección y 180°C después de recoger CXV. Presión de gas portador (N₂): 1,4 Kg/cm².

CXII, XXXVIII, se identificaron registrando su EM con acoplamiento CG/EM y comparando dichos espectros con el obtenido con los patrones preparados por nosotros.

CXV IR ($\nu^{C^{14}C}$) : 1460 (f), 1310 (f), 1280 (f), 1220 (f), 1160 (f), 1045 (f) cm⁻¹.
Espectro nº12.

RMP ($\delta^{C^{14}C}$ p.p.m.) : 3,68-3,60 (m, 1H), 2,20 (m, 2H), 1,80 (m, 4H "exo"), 1,37 (m, 4H "endo").
Espectro nº10.

EM m/e (%B) : 222 (40), 95 (100), 71 (16), 67 (38).
Espectro nº15.

CXIV IR ($\nu^{C^{14}C}$) : 1460 (f), 1270 (f), 1180 (f), 1045 (f) cm⁻¹.
Espectro nº10.

RMP ($\delta^{C^{14}C}$ p.p.m.) : 2,40 (m, 2H), 2,20 (m, 4H "exo"), 1,20 (m, 4H "endo").
Espectro nº8.

EM m/e (%B) : 348 (37), 221 (100), 128 (9,6), 94 (42), 93 (72), 91 (14).

Espectro nº13.

CXIII IR ($\nu^{C^{14}C}$) : 1140 (f), 1115 (f), 1180 (d), 1195 (d) cm^{-1} .

Espectro nº11.

RMP ($\delta^{C^{14}C}$ p.p.m.) : 3,25 (q, 2H, J=6,8), 1,78 (m, 5H), 1,50 (m, 3H), 1,22 (s, 3H), 1,05 (m, 5H).

Espectro nº9.

EM m/e (%B) : 154 (24), 139 (30), 125 (14), 111 (15), 99 (34), 71 (36), 67 (20), 43 (100), 41 (22).

Espectro nº14.

CXII EM m/e (%B) : 236 (6), 109 (100), 100 (8), 81 (15), 67 (55).

Espectro nº16.

XXVIII EM m/e (%B) : Descrito en la pag. 84. Espectro nº3.

III.10.2.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) con yoduro de metil magnesio en benceno.

A 0,24gr. de magnesio (0,01 moles) en 4ml. de éter etílico, se adiciona gota a gota 1,6gr. de yoduro de metilo (0,011 moles) en 6ml. de éter etílico anhidro. Una vez desaparecido casi todo el magnesio, se destila el éter etílico a medida que se añade gota a gota benceno. Después de eliminado el éter etílico, se añade gota a gota una disolución de 0,5gr. (1,2 mmoles) de

XLVII en 10ml. de benceno anhidro. Se calienta la mezcla de reacción hasta un suave reflujo, durante 7 horas. Alcanzada la temperatura ambiente, se hidroliza la mezcla de reacción con disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 15ml. cada una de éter etílico; la disolución etérea se lava con disolución acuosa saturada de bisulfito sódico, después con solución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose 0,34gr. de producto bruto que valorado en cromatografía en fase gaseosa, bajo las siguientes condiciones: Carbowax (20M, 2m, 10% sobre Chromosorb P 80/100 mesh) 80°C con un gradiente de 2,5°C/min. hasta 110°C.

Se encontró la mezcla enriquecida en un 61% en 7-iodo-norbornano (CXV), correspondiendo el resto a 7 productos no identificados.

CXV se identificó por su tiempo de retención y registrando su EM con acoplamiento EM/CG, teniendo en cuenta las propiedades espectroscópicas de CXV ya descritas en la pag.116.

CXV EM m/e (%B) : Descrito en la pag. 116. Espectro nº15.

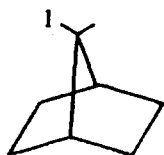
III.10.3.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) con yoduro de metil magnesio en éter etílico y en presencia de sales de cobre.

En un matraz de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y embudo de adición, todo ello ausente de humedad, se co

se añaden 0,240 gr. de magnesio (0,01 moles) en 4ml. de éter etílico, se adiciona gota a gota 1,6gr. (0,011 moles) de yoduro de metilo, disuelto en 6ml. de éter etílico. Una vez desaparecido el magnesio se añade 1ml. de disolución de $\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cu}$ en éter etílico y a continuación gota a gota una disolución de 0,6gr. (1,5 mmoles) de XLVII en 10ml. de éter etílico.

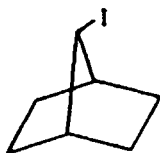
Se calienta a un suave reflujo durante 5 horas, transcurrido dicho tiempo se mantuvo la agitación 10 horas a temperatura ambiente. Se hidroliza la mezcla de reacción con disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 15ml. cada una de éter etílico; la disolución etérea se lava con disolución acuosa saturada de bisulfito sódico, después con solución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el disolvente a presión reducida, se obtiene 0,35gr. de producto bruto que valorado en cromatografía en fase gaseosa, bajo las siguientes condiciones: BDS, 100°C (1m, 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh), arroja el siguiente resultado:



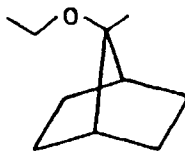
(48%)

CXII



(28%)

CXV



(8%)

CXIII

Dichos productos se identificaron por su tiempo de retención y por su espectro de masas, logrado con acoplamiento

EM/CG, comparados con los patrones aislados o preparados anteriormente.

CXII Propiedades espectroscópicas descritas en la pag. 122.
Espectro de masas nº16.

CXV Propiedades espectroscópicas descritas en la pag. 116.
Espectro de masas nº15.

CXIII Propiedades espectroscópicas descritas en la pag. 117.
Espectro de masas nº14.

NOTA:

Preparación de la disolución de $\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cu}$ (11).

En 20ml. de éter etílico anhidro se disuelven 0,0161 gr. de cloruro de litio, recientemente calcinado y 0,0185gr. de cloruro cúprico anhidro.

El éter etílico utilizado se destiló sobre hidruro de litio y aluminio y la disolución se preparó en el momento de ser utilizada.

III.10.4.- Preparación del 7-hidroxi-7-metil-norbornano (12).

En un matraz de dos bocas, provisto de embudo de adición y refrigerante de reflujo, todo ello ausente de humedad, se colocan 0,2gr. (8,3 mmoles) de magnesio en 20ml. de éter etílico anhidro, a continuación se añaden gota a gota y con agitación vigorosa 2gr. (0,014 moles) de yoduro de metilo en éter etílico anhidro. Acabada la adición, se calienta a reflujo durante una

hora. Transcurrido este tiempo, se añade gota a gota 1gr. (0,01 moles) de norbornanona-7 disuelta en 10ml. de éter etílico anhidro. Después de mantener la mezcla a reflujo durante 1 hora, se hidroliza con solución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 20ml. cada una de éter etílico; la disolución eterea se lava con disolución acuosa saturada de bisulfito sódico, después con solución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Eliminado el disolvente a presión reducida, se obtiene 0,67gr. (58%) de un sólido blanco que se recristaliza en n-hexano y posee las siguientes propiedades físicas:

p. fusión (bibliogr.) : 97-98°C.

p. fusión (práct.) : 95-97°C.

IR (ν 14C) : 3300 (f), 1450 (m), 1122 (m) cm^{-1} .

RMP (δ 13C D
p.p.m.) : 1,5 (m, 3H), 1,3 (m, 9H), 1,1 (m, 2H).

EM m/e (%B) : 126 (28), 111 (40), 108 (9), 83 (55), 70 (100),
66 (30).

III.10.5.- Preparación del 7-iodo-7-metil-norbornano (CXII).(13)

En un matraz de 50ml. se colocan 4,6gr. de ácido fosfórico, 2,3gr. de pentóxido de fósforo y 0,4gr. de yoduro potásico finamente dividido. Se enfria el matraz sumergiendolo en un baño de hielo y se añaden 0,3gr. de 7-hidroxi-7-metil-norbornano (2,38 mmoles). Se añade unas gotas de ácido fosfórico y se ca-

lenta la mezcla a 90°C, manteniendo esta temperatura durante 5 horas y agitando la mezcla, que se va haciendo mas líquida a medida que aumenta la temperatura. Transcurrido este tiempo, se enfría el matraz y se añaden 5ml. de agua y a continuación se extrae con tres porciones de éter etílico de 10ml. cada una. Los extractos etéreos se lavan con disolución saturada de bisulfito sódico y con agua, secándose a continuación sobre sulfato magnésico anhidro.

Se elimina el agente desecante por filtración y se destila el éter etílico a presión atmosférica, quedando como único producto un líquido amarillo, que oscurece con el tiempo (0,4gr. 73%) y que presenta las siguientes propiedades físicas:

IR (ν_{film}) : 2960 (f), 1460 (m), 1380 (m), 1165 (m), 1150 (m).
cm⁻¹.

Espectro nº13.

RMP ($\delta_{\text{p.p.m.}}^{\text{Cl}_4\text{C}}$) : 2,1 (m, 5H), 1,2 (m, 8H).

Espectro nº11.

EM m/e (%B) : 236 (10), 109 (100), 80 (34), 67 (60).

Espectro nº16.

III.11.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano (XLVII) con yoduro de magnesio.

En primer lugar se prepara la disolución de yoduro de magnesio (14).

En un matraz de tres bocas, provisto de agitación, refrigerante de reflujo y embudo de adición, todo ello ausente de humedad, se coloca 0,14 gr. (5,8 mmoles) de magnesio en 5 ml. de éter etílico anhidro, a los que se añade 1,5 gr. de iodo (6,1 mmoles) y 2 ml. de éter etílico. Se agita vigorosamente hasta que la disolución sea incolora. Queda algo de magnesio sin reaccionar.

Seguidamente se añade gota a gota, una disolución de 0,3 gr. (0,7 mmoles) de XLVII en 5 ml. de éter etílico anhidro. Se calienta a reflujo durante 4 horas, manteniendo la agitación, transcurridas las cuales se deja enfriar a temperatura ambiente. Se decanta el magnesio que quedó sin reaccionar, dicho magnesio se lava con éter seco y dicha disolución se añade a la mezcla de reacción. El producto bruto de reacción (0,1 gr.) se hidroliza con disolución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 15 ml. cada una de éter etílico; la disolución eterea se lava con disolución acuosa saturada de bisulfito sódico, después con disolución acuosa saturada de cloruro sódico. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

Analizado dicho bruto de reacción mediante EM/CG nos permitió identificar entre varios productos:

7-iodo-norbornano (CXV) coincidiendo su espectro de masas con el patrón obtenido anteriormente, descrito en la pag. 116. Espectro de EM nº15.

No se detectó nada de 7,7-diiodo-norbornano (CXIV).

La mezcla se sometió a cromatografía de gases cuantita

tiva, bajo las siguientes condiciones: columna de BDS 1109C (1m., 10% sobre Chromosorb W-AW 60/80 mesh), encontrándose que CXV es un 16% de la mezcla, entre cinco productos mas.

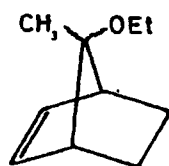
III.12.- Reacción de 7,7-bistrifliloxinorborneno (LXI) con yoduro de metil magnesio en éter etílico en presencia de sales de cobre.

En un matraz de dos bocas provisto, de agitación, refrigerante de reflujo, embudo de adición y todo ello ausente de humedad, se colocan 0,120gr. (5 mmoles) de magnesio en 4ml. de éter etílico seco, se adiciona gota a gota 0,8gr. (5 mmoles) de yoduro de metilo disuelto en 4ml. de éter etílico anhidro. Una vez desaparecido casi todo el magnesio, se añade 0,5ml. de disolución de $\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cu}$ en éter etílico y a continuación gota a gota una disolución de 0,2gr. (0,512 mmoles) de LXI (1), en 5ml. de éter etílico.

Se calienta a suave reflujo durante 5 horas, manteniendo la agitación, transcurridas las cuales se mantuvo a temperatura ambiente durante 14 horas más. La mezcla de reacción se hidroliza con solución acuosa saturada de cloruro amónico. Se extrae con tres porciones de 15ml. cada una éter etílico; la disolución eterea se lava con solución acuosa saturada de bisulfito sódico, después con solución acuosa saturada de cloruro sódico y se seca sobre sulfato magnésico anhidro.

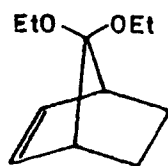
Analizado dicho producto bruto de reacción, una vez eliminado el disolvente, por cromatografía de gases cuantitativa,

bajo las siguientes condiciones: columna UCC, 100°C (2m, 10% sobre Chromosorb W 60/80 mesh). Arrojó el siguiente resultado:



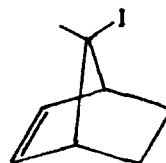
(6%)

CXIX



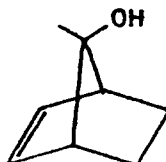
(26%)

CXX



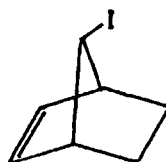
(27%)

CXXI



(25%)

CXXII



(14%)

CXXIII

CXXI, CXXII, CXXIII se identificaron comparando su tiempo de retención en cromatografía en fase gaseosa, con el de las muestras preparadas por nosotros. Así como, por comparación de su espectro de masas obtenido por acoplamiento EM/CG, con el de las muestras anteriormente citadas.

CXIX y CXX, solamente se han identificado por su EM obtenido por acoplamiento EM/CG.

CXIX EM m/e (%B): 152 (22), 133 (100), 125 (30), 129 (9), 106 (11), 102 (13), 91 (15), 73 (46).

Espectro nº17.

CXX EM m/e (%B) : 182 (25), 167 (100), 168 (8), 153 (9), 139
(12), 136 (12), 113 (50), 99 (66), 43 (90).
Espectro nº18.

CXXI EM m/e (%B) : 234 (6), 206 (11), 107 (5), 93 (100), 91 (55),
79 (33), 77 (50), 65 (27).
Espectro nº19.

CXXII EM m/e (%B) : 124 (43), 109 (25), 95 (13), 91 (23), 81
(100), 79 (49), 67 (13), 43 (92).
Espectro nº20.

CXXIII EM m/e (%B) : 220 (52), 192 (32), 93 (100), 91 (45), 79
(16), 77 (35), 65 (65), 43 (49).
Espectro nº21.

NOTA : La preparación de la disolución de $\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Cu}$ se llevó a ca-
bo, del mismo modo que el ya descrito anteriormente en la pag.
120.

(1) 0,2gr. de LXI es el producto bruto de reacción, una vez eli-
minados los polímeros, de 0,3gr. (2,77 mmoles) de norbornenona-7
y 1,958 (6,94 mmoles) de anhídrido trifluormetanosulfónico.

III.12.1.- Preparación de 7-hidroxi-7-metil-norborneno (CXXII)
(12).

En un matraz de dos bocas, provisto de agitación, re-
frigerante de reflujo, embudo de adición y todo ello ausente de

humedad, se colocan 0,18gr. (8,3mmoles) de magnesio y 20ml. de éter etílico anhidro. Se añaden gota a gota y con agitación vigorosa 2,13gr. (0,1 moles) de yoduro de metilo, disuelto en 10 ml. de éter etílico seco. Una vez finalizada la adición, se calienta suavemente manteniendo la mezcla a reflujo durante una hora. Transcurrido este tiempo, se añade 1gr. de norbornanona-7 (0,008 moles) disuelta en 10ml. de éter etílico, lentamente y con fuerte agitación. Se continúa calentando la mezcla durante media hora. Alcanzada la temperatura ambiente, la mezcla se trata del modo habitual.

Después de eliminado el disolvente, el producto bruto de reacción se recristaliza de n-hexano, obteniéndose 0,6gr. (52%) de un sólido blanco con las siguientes propiedades físicas:

p. fusión (bibliogr.) : 74-76°C.

p. fusión (práct.) : 72-75°C.

IR (BrK) : 3300 (f), 3050 (d), 1370 (m), 1130 (m).

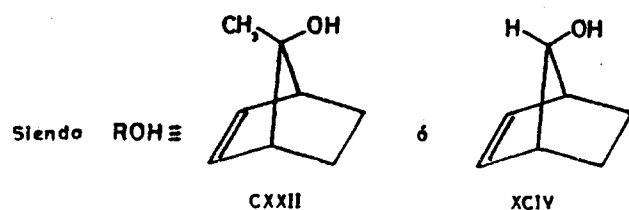
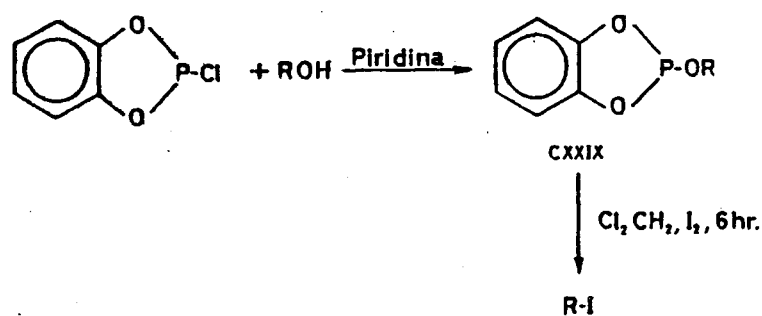
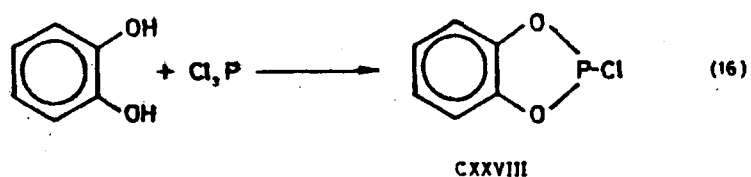
RMP ($\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3\text{CD} \\ \text{p.p.m.} \end{smallmatrix}$) : 5,9 (m, 2H), 2,2 (m, 2H), 1,8 (m, 3H), 1,2 (s, 3H), 0,9 (m, 2H).

EM m/e (%B) : Descrito en la pag. 126.

Espectro nº20.

III.12.2.- Preparación de 7-iodo-7-metil-norborneno (CXXI) y 7-iodo-norborneno (CXXIII) (15).

Se prepararon según el siguiente esquema:



III.12.2.1.- Preparación de o-fenilen-fosfocloruro (CXXVIII)
(16).

En un matraz de dos bocas, provisto de refrigerante de reflujo y fuerte agitación se añade poco a poco 9,5gr. de tricloruro de fósforo, a una mezcla de 5gr. de o-catecol y 0,25gr. de agua. La mezcla se hace sólida y transcurrida una hora se añade 4gr. de tricloruro de fósforo. La mezcla se calienta, manteniendo la agitación, en un baño de agua durante 2,5 horas. El producto bruto se destila, obteniéndose 7,5gr. (94%) de un líquido con punto de ebullición 91°C (18 mm) y punto de fusión 30°C.

III.12.2.2.- Preparación de 7-metil-7-iodo-norborneno (CXXI)
(15).

Una mezcla de 1gr. (5,8 mmoles) de CXXVIII, 0,5gr. de piridina (5,8 mmoles) y 10ml. de éter etílico, se coloca en un matraz de 100ml. enfriado a 0°C. Se añade con agitación 0,7gr. (5,75 mmoles) de CXXII en 10ml. de éter etílico. La mezcla se mantiene durante 12 horas a temperatura ambiente, transcurridas las cuales el clorhidrato de piridina se elimina por filtración y se lava con éter. Se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose 1,2gr. (90%) de un aceite incoloro, CXXIX.

A una solución de 1,2gr. (52,8 mmoles) de CXXIX en 20 ml. de cloruro de metileno, se añade 1,4gr. (53 mmoles) de iodo. Después de agitar durante 6 horas a temperatura ambiente, la solución se extrae con 20ml. de OHNa al 5%, seguido de 10ml. de SO_3HNa al 5% y finalmente con 10ml. de solución acuosa saturada de cloruro sódico.

Después de secar la disolución éterea y evaporar el disolvente a presión reducida, el residuo se somete a destilación:

p. ebul. (20 mm) : 90°C (80% Rt₂).

El destilado se analiza por EM/CG, resultando su espectro idéntico al ya descrito en la pag. 126. Espectro nº19.

III.12.2.3.- Preparación de 7-iodo-norborneno (CXXIII) (15).

La obtención de 7-iodo-norborneno (CXXIII), se llevó a cabo con idénticas condiciones descritas para CXXI.

Analizando posteriormente el destilado, p. ebul. (20 mm) : 85°C (78 Rt₂), por CG/EM se obtuvo su espectro de masas, idéntico al ya descrito en la pag. 126. Espectro nº21.

BIBLIOGRAFIA

III.- BIBLIOGRAFIA

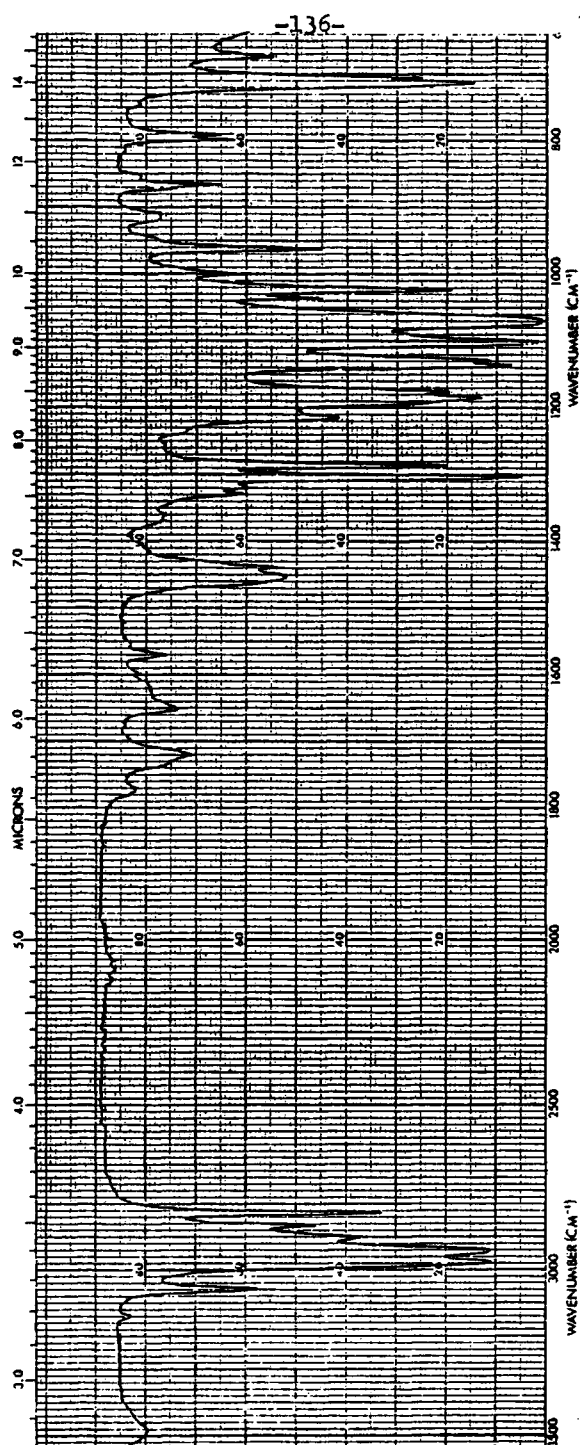
- (1) Newcomer J.S., McBee E.T.
J. Am. Chem. Soc. 946, 71, (1949)
- (2) Paul E. Poch.
J. Am. Chem. Soc. 2070, 26, (1961)
- (3) Gassman P.G., Pape P.G.
J. Org. Chem. 160, 29, (1964)
- (4) Burdon J., Farazmand I., Stang H., Tatlow J.C.
J. Chem. Soc. 2574, (1957)
- (5) Dueber T.E., Stang P.J., Pfeifer W.D., et. al.
Angew. Chem. Internat. Edit. 521, 2, (1970)
- (6) Gramstad T., Haszedine R.N.
J. Chem. Society 173, (1956)
- (7) Calvin D. Ritchie.
Physical Org. Chem.: "The fundamental concepts". (1975)
- (8) Hückel W., Kindler H.
Chem. Ber. 202, 80, (1947)
- (9) Mozingo R.
Org. Synth. Coll. 15, 21, (1945)

- (10) Caspi E., Cullen E., Crover P.K.
J. Chem. Soc. 212 (1963)
- (11) Tamura M., Kochi J.
Synthesis 303, (1971)
- (12) Warketin J.
Can. J. Chem. 1391, 48, (1970)
- (13) Jones R., Pattison J.
J. Chem. Soc. 1046 (1969)
- (14) Fieser and Fieser
Reagents for Org. Synthesis. 630 (1967)
- (15) Corey E.J., Anderson J. E.
J. Am. Chem. Soc. 4160, 32, (1967)
- (16) Crofts P.C., Markes J.H., Rydon H.N.
J. Chem. Soc. 4250 (1958)

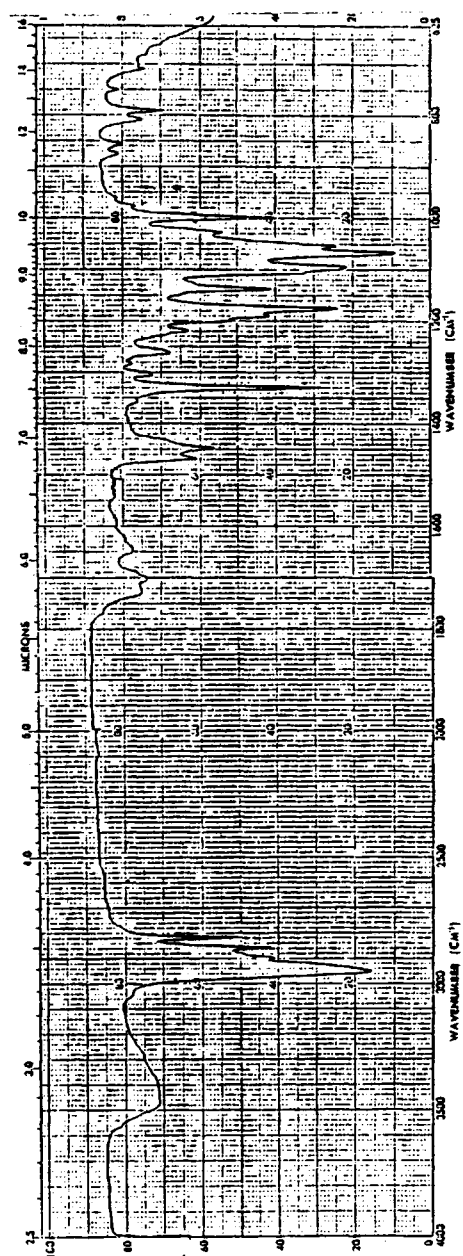
134

PARTE ESPECTROSCOPICA

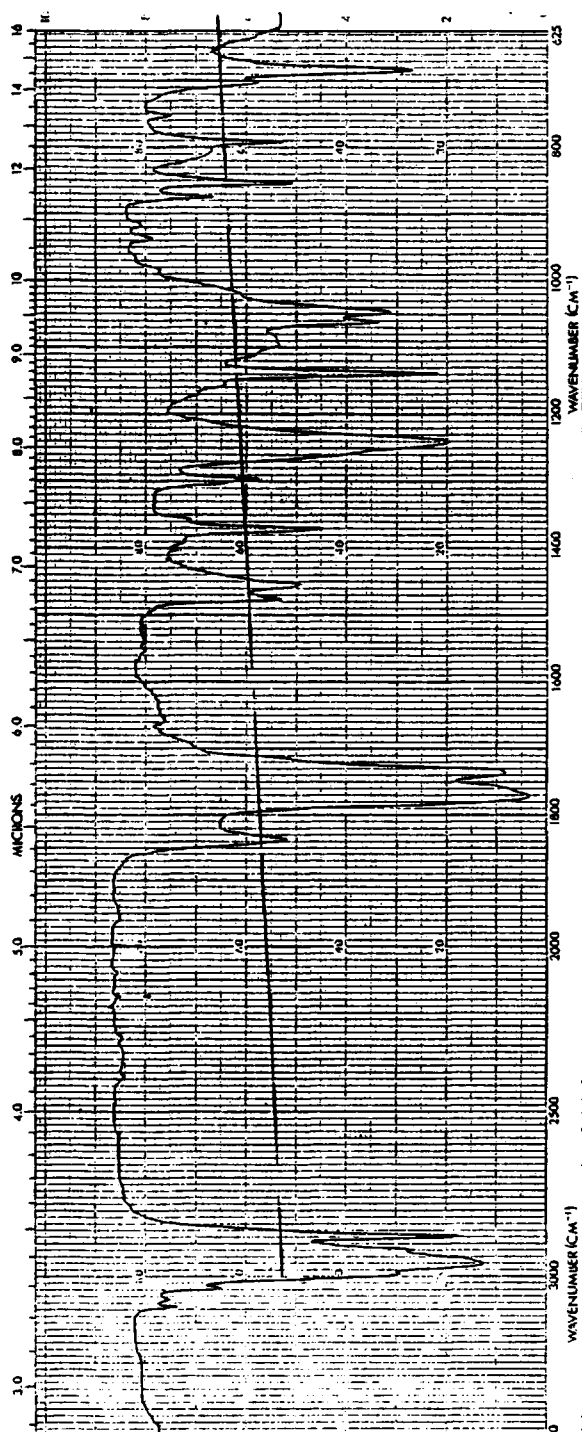
IV.1.- ESPECTROSCOPIA DE IR



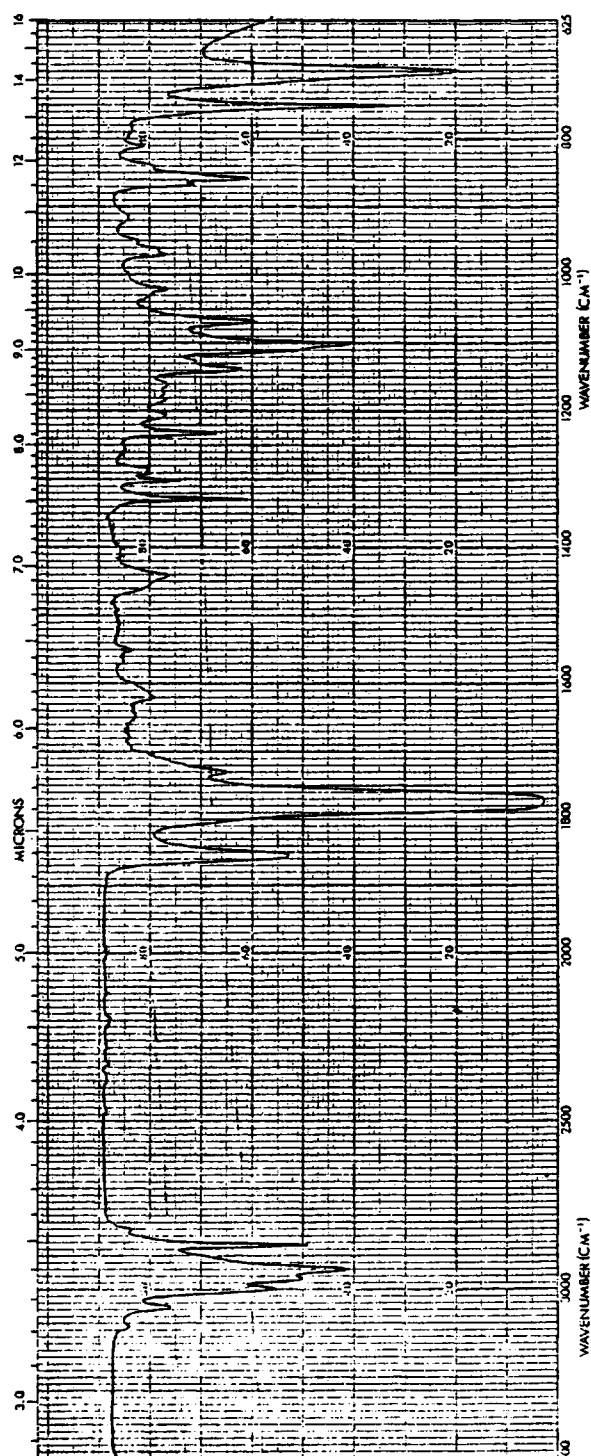
Espectro Nº 1



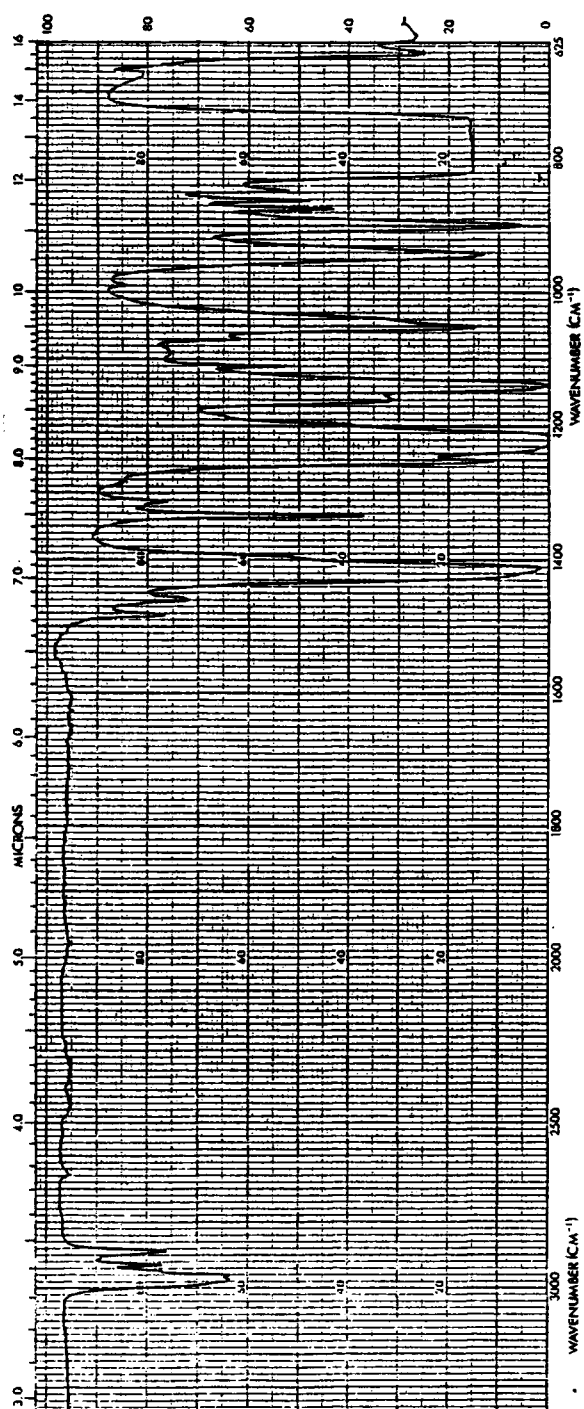
Espectro № 2



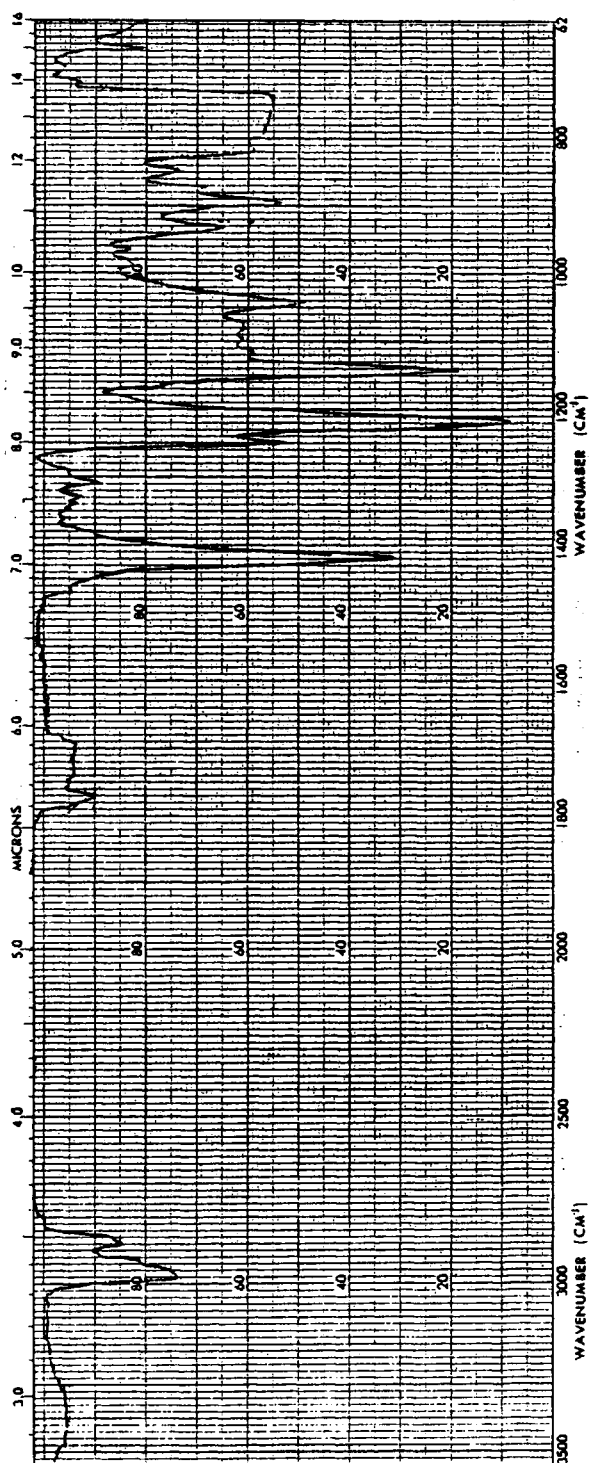
Espectro Nº 3



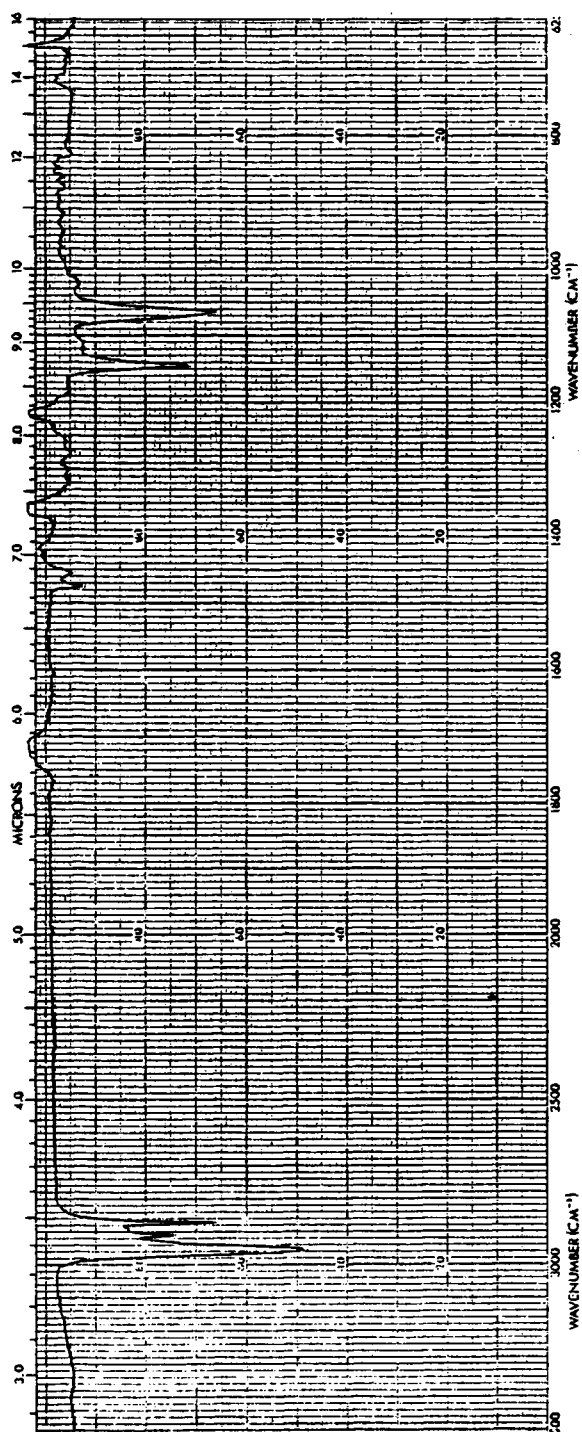
Espectro Nº 4



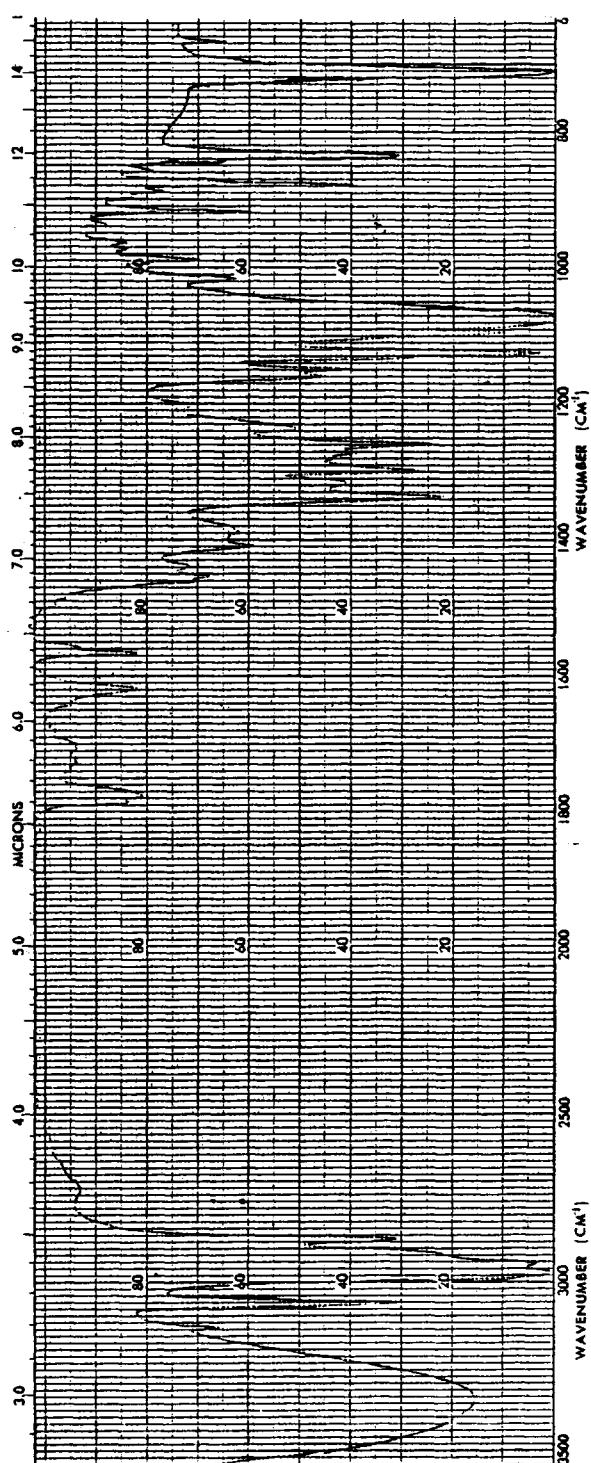
Espectro Nº 5



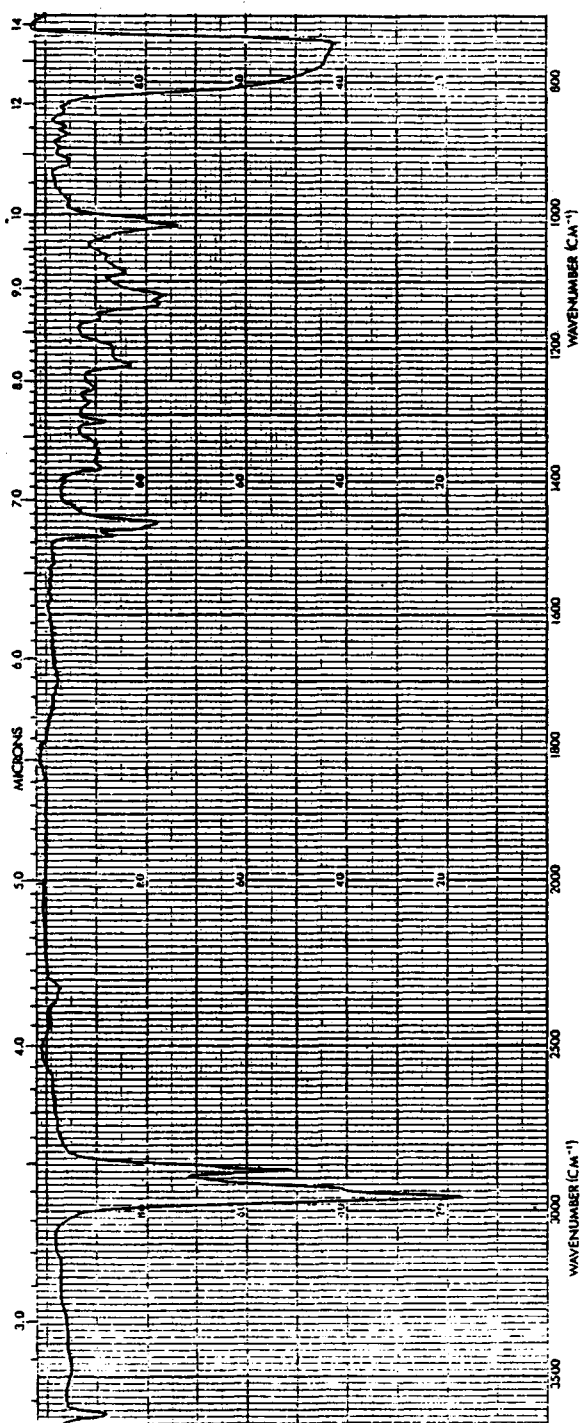
Espectro Nº 6



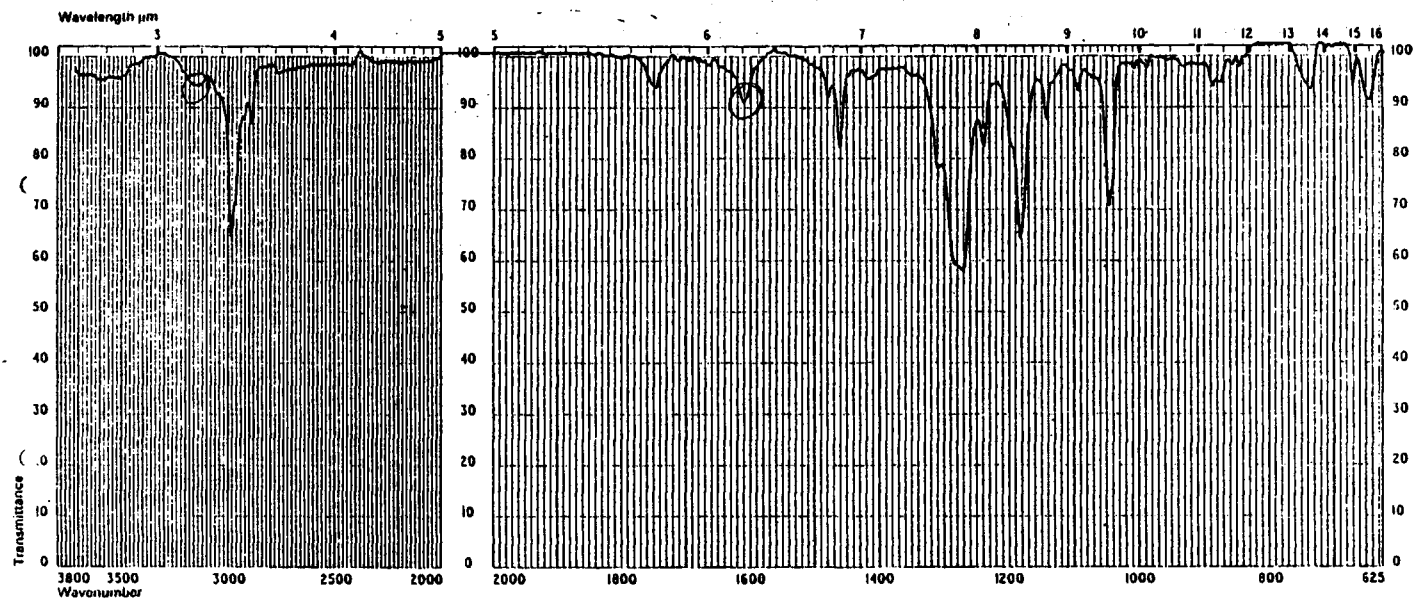
Espectro N° 7



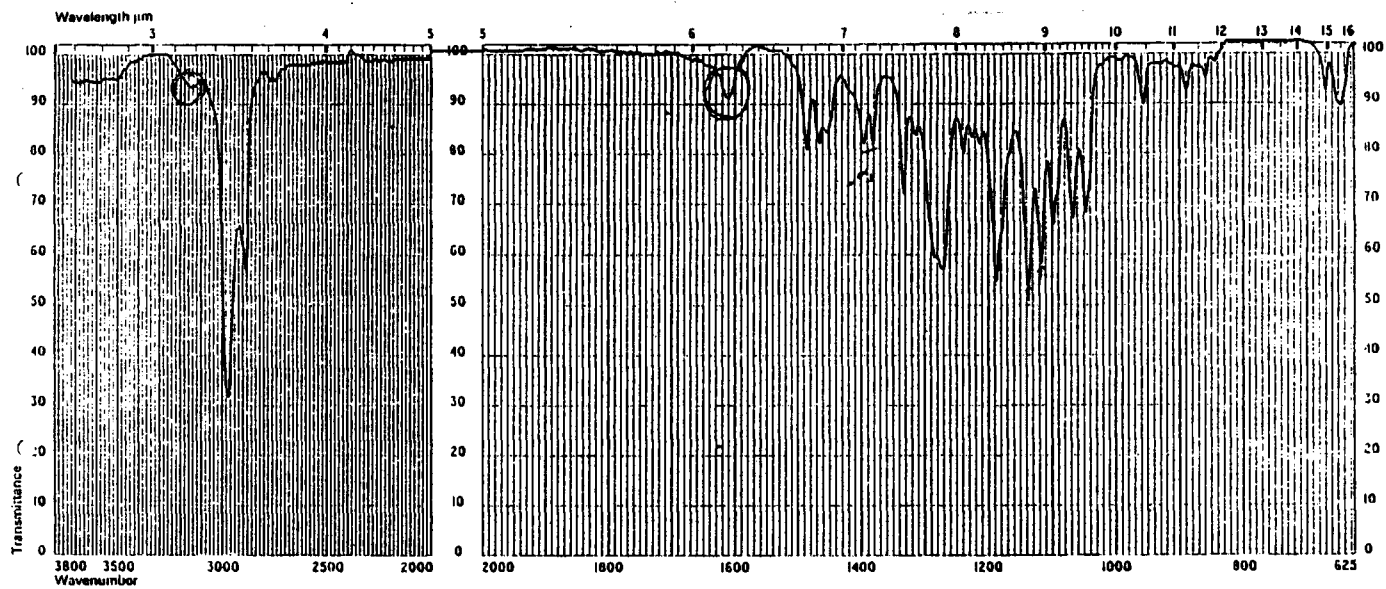
Espectro No 8



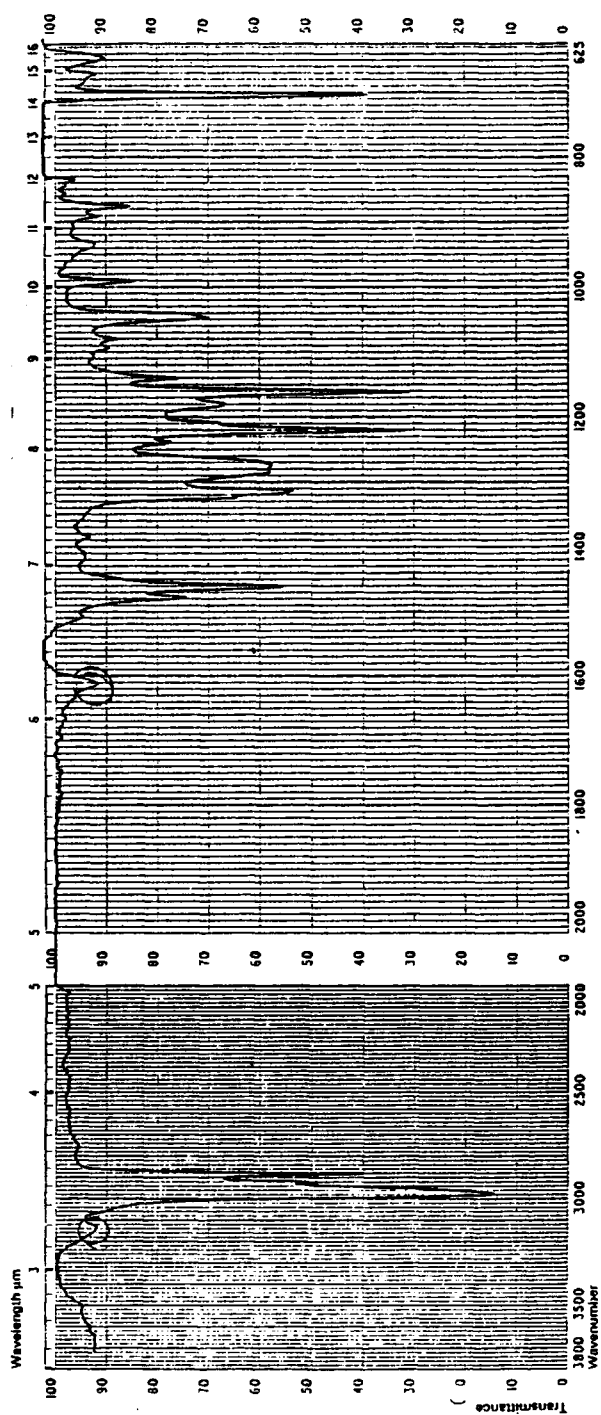
Espectro Nº 9



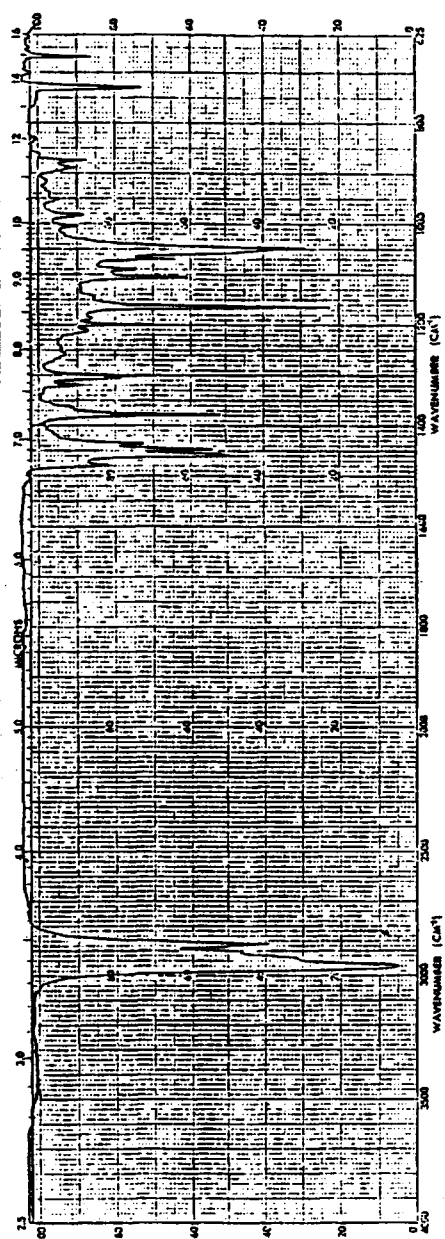
Espectro № 10



Espectro N° 11

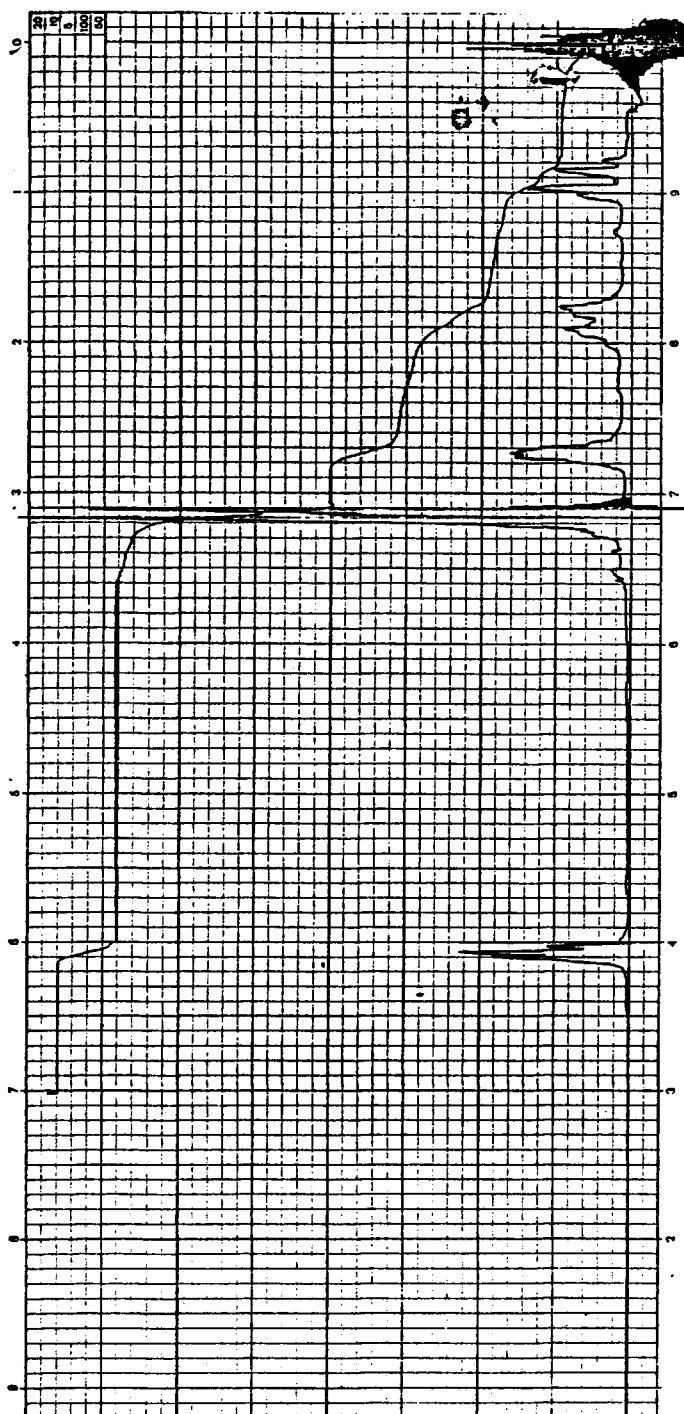


Espectro Nº 12

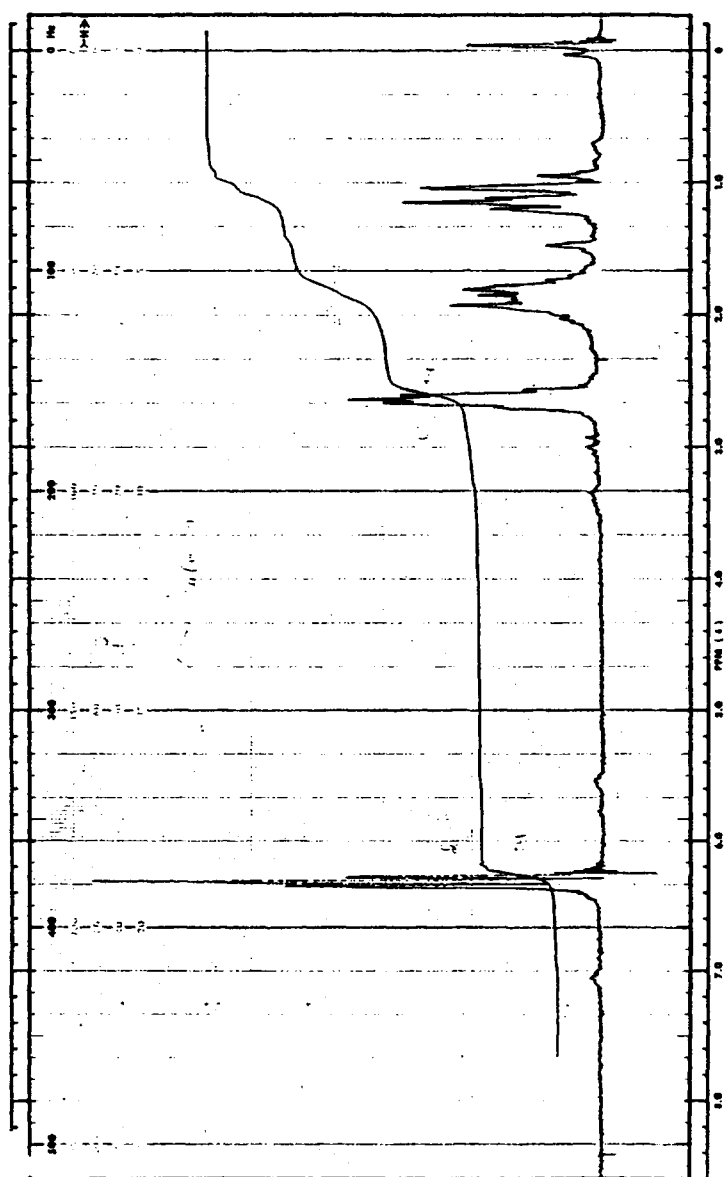


Espectro N° 13

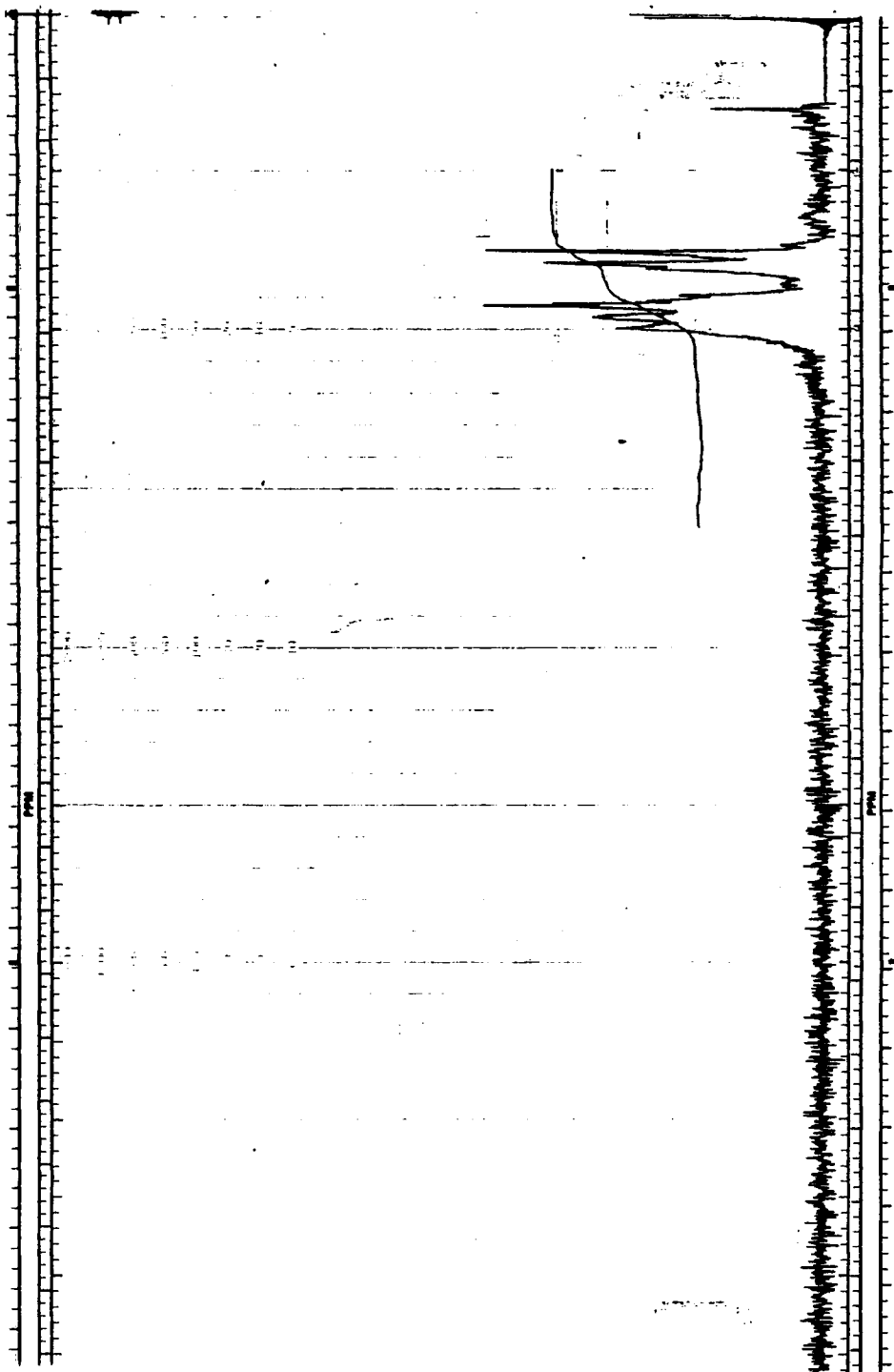
IV.2.- ESPECTROSCOPIA DE RMN



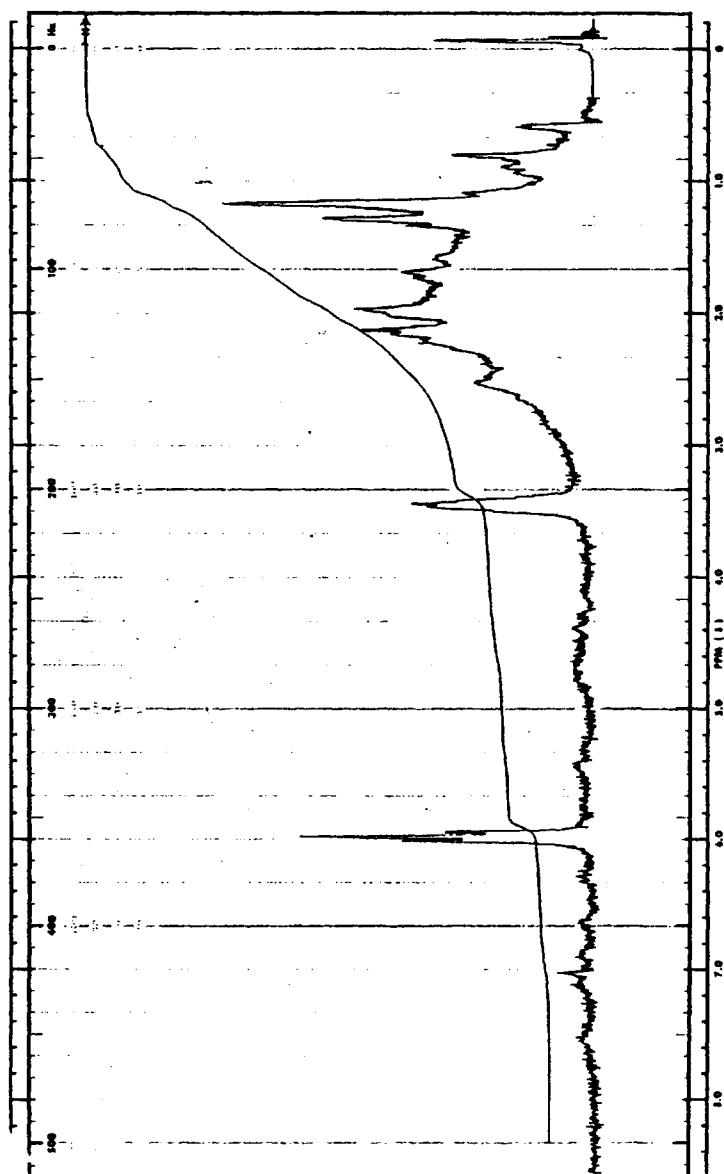
Espectro No 1



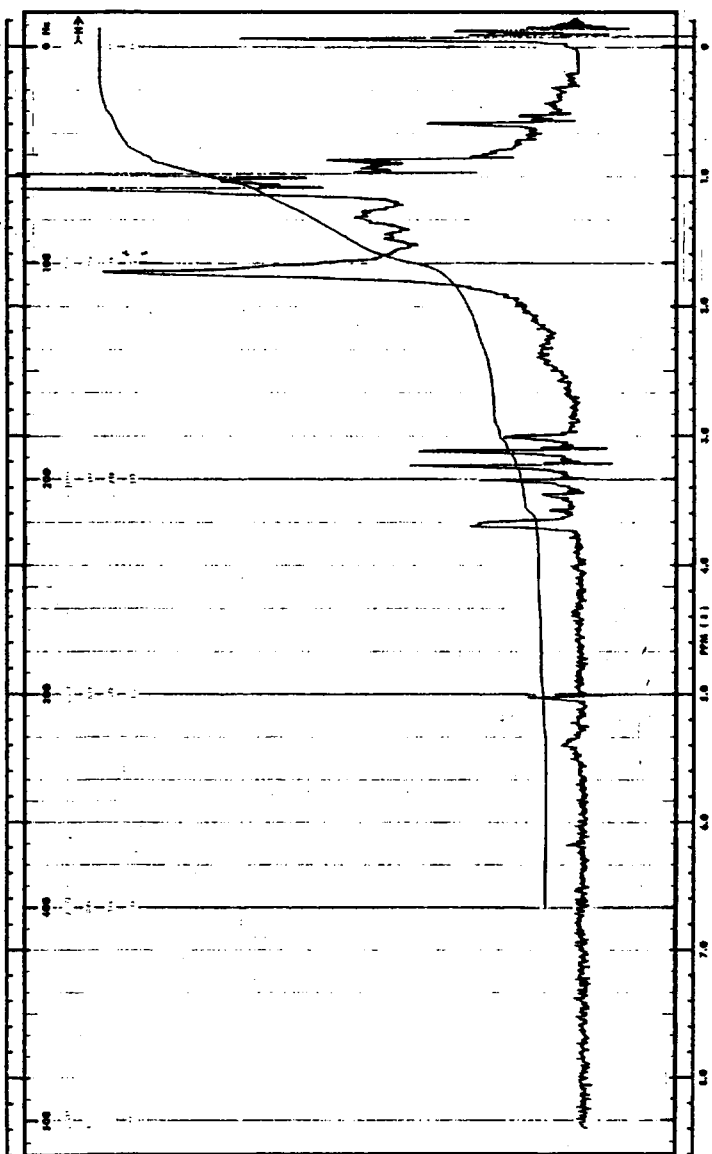
Espectro № 2



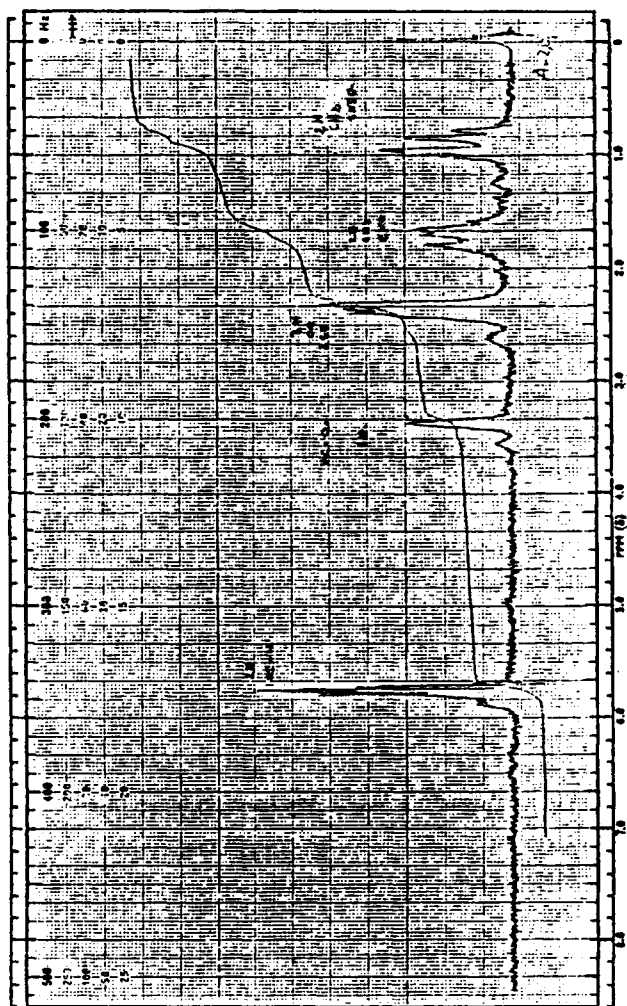
Espectro № 3



Espectro Nº 4

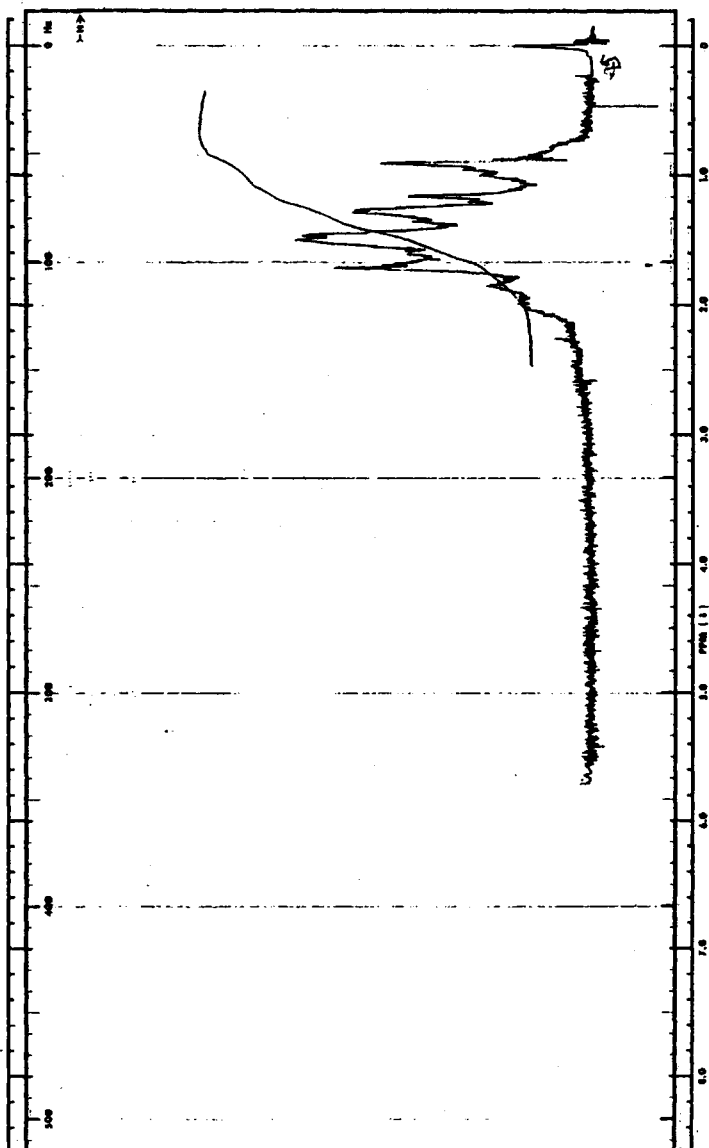


Espectro № 5

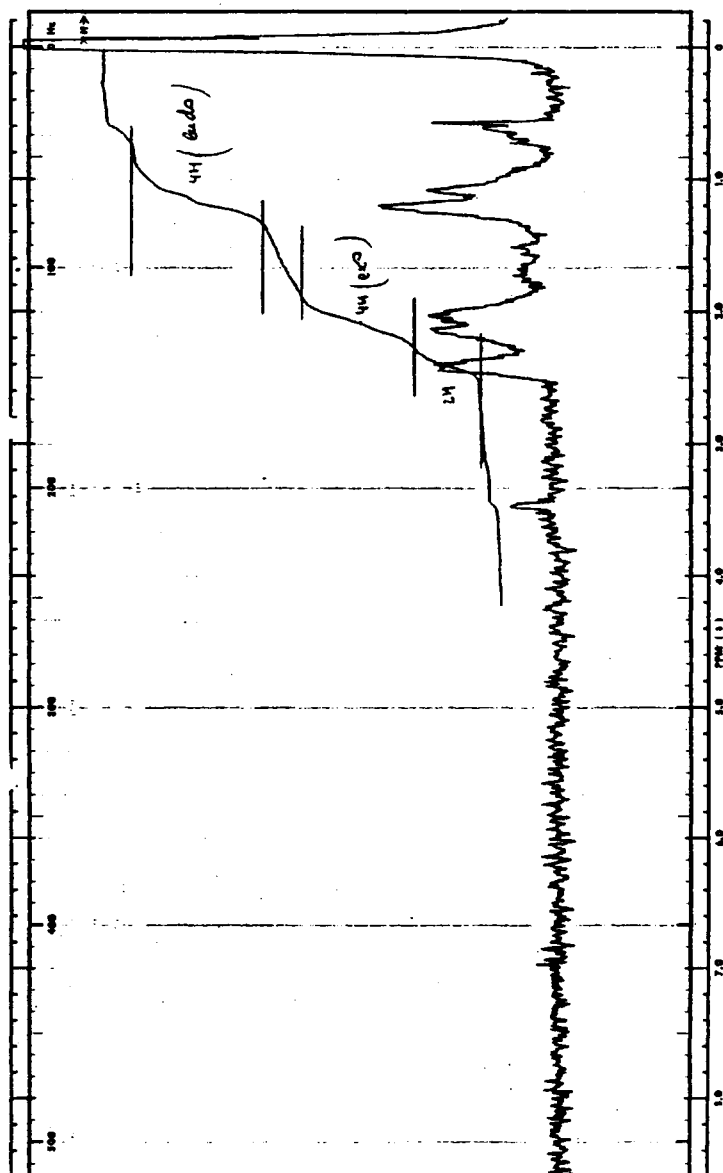


Espectro № 6

-156-

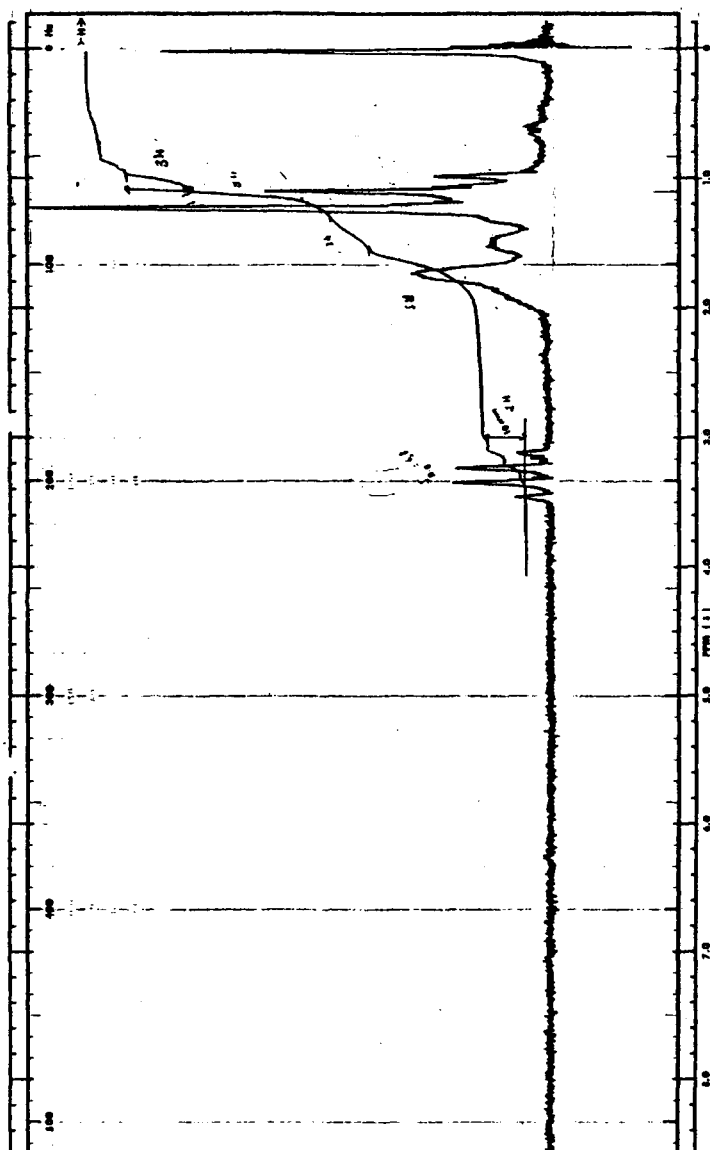


Espectro N° 7

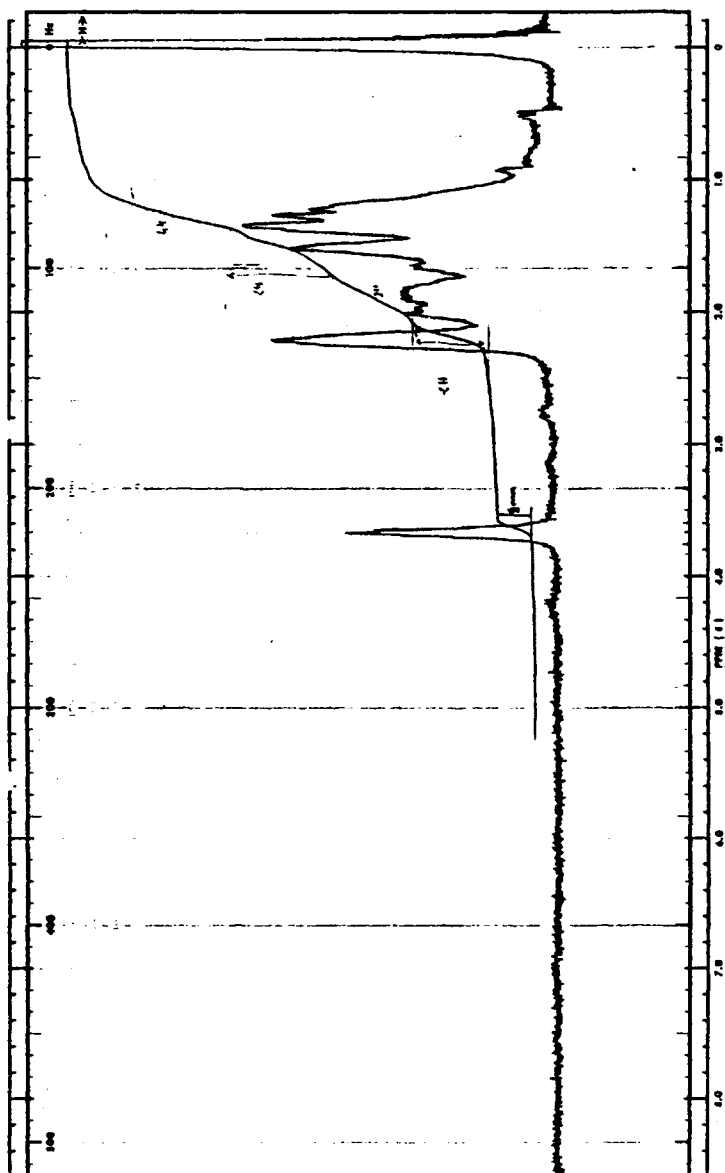


Espectro N° 8

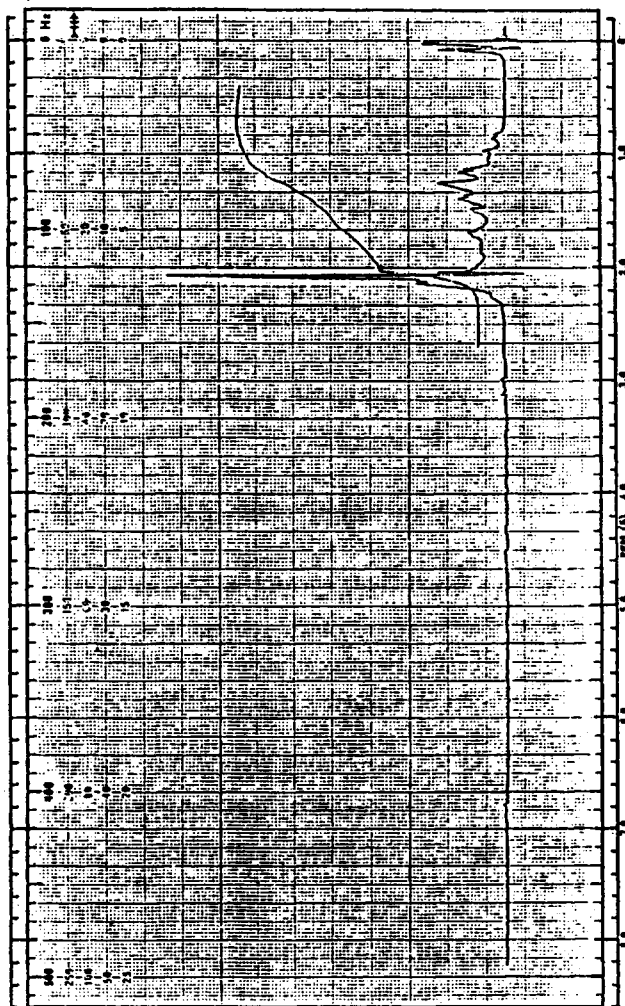
-158-



Espectro № 9

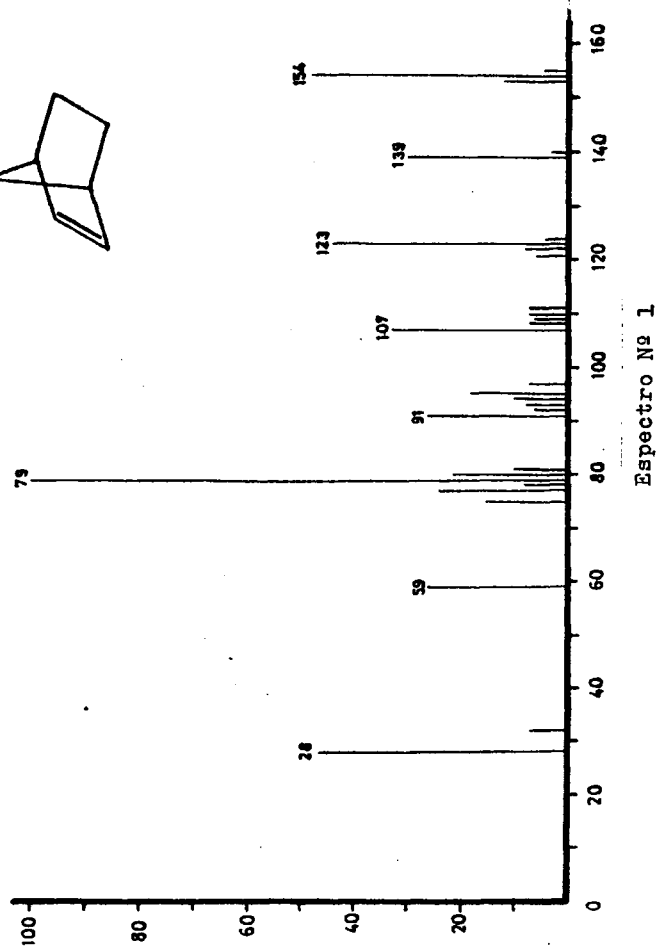
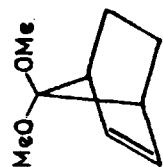


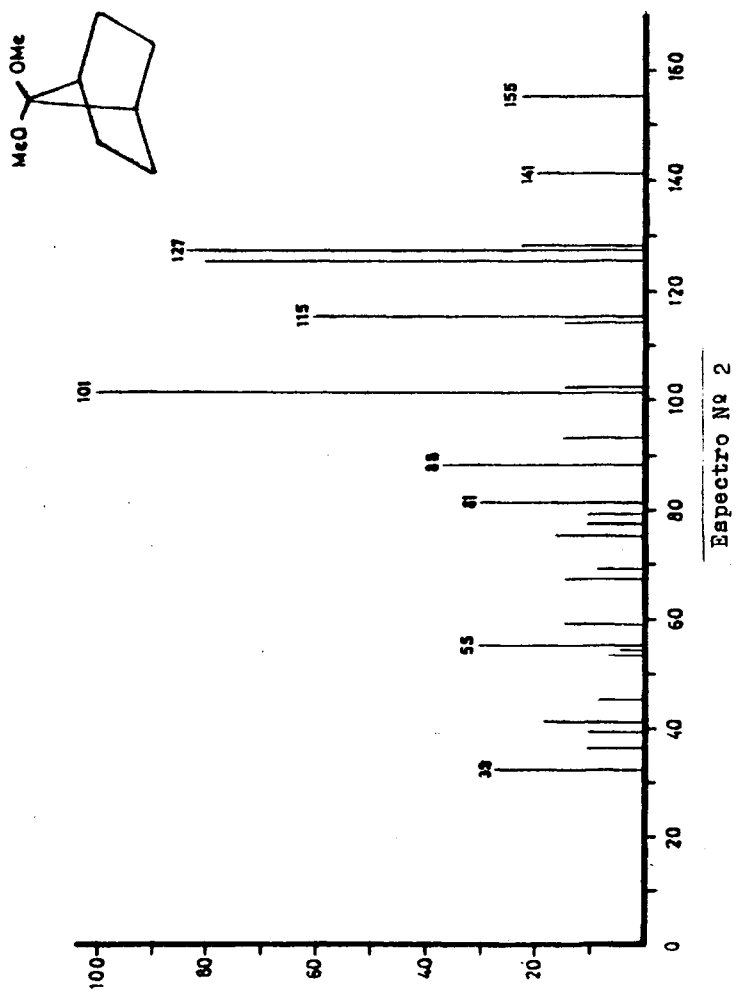
Espectro Na 10



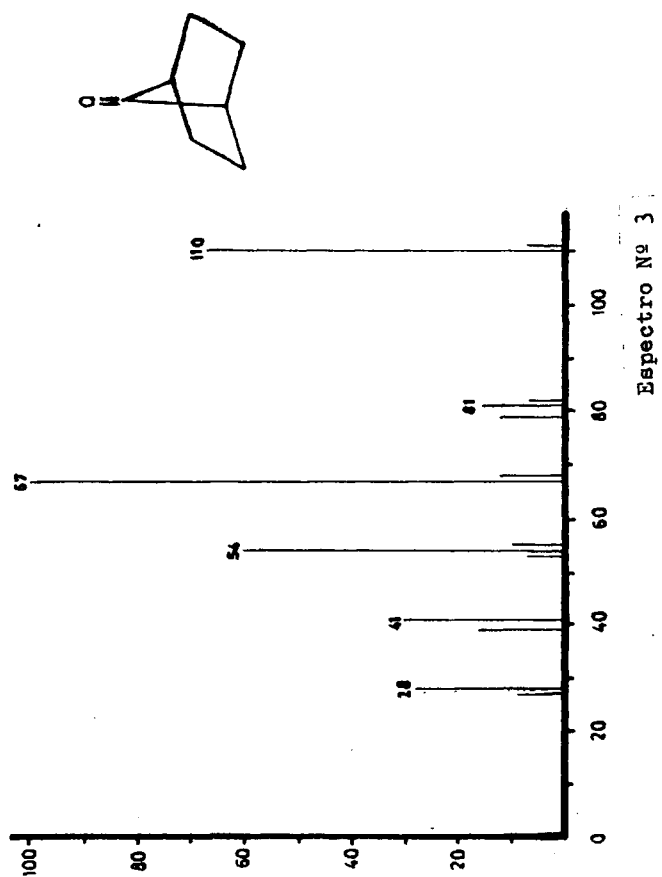
Espectro № 11

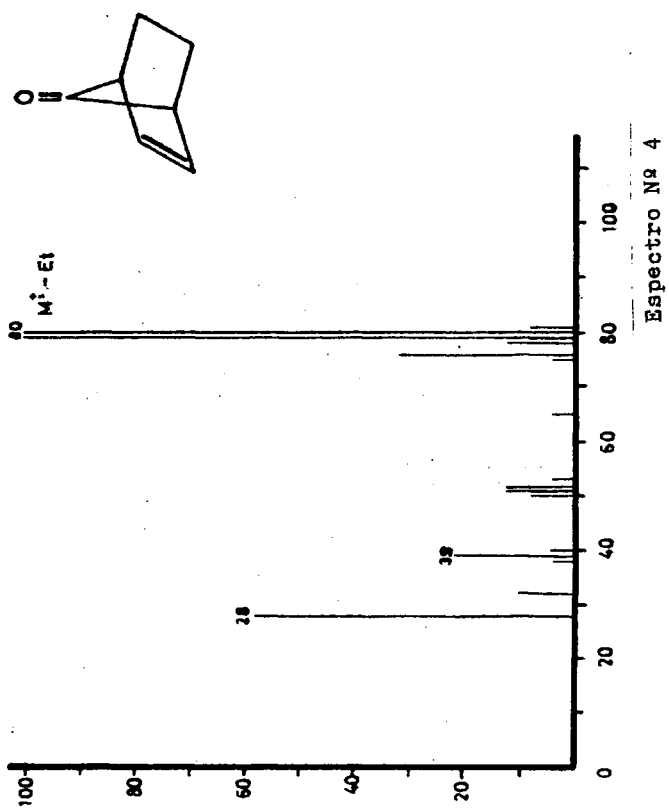
IV.3.- ESPECTROSCOPIA DE EM

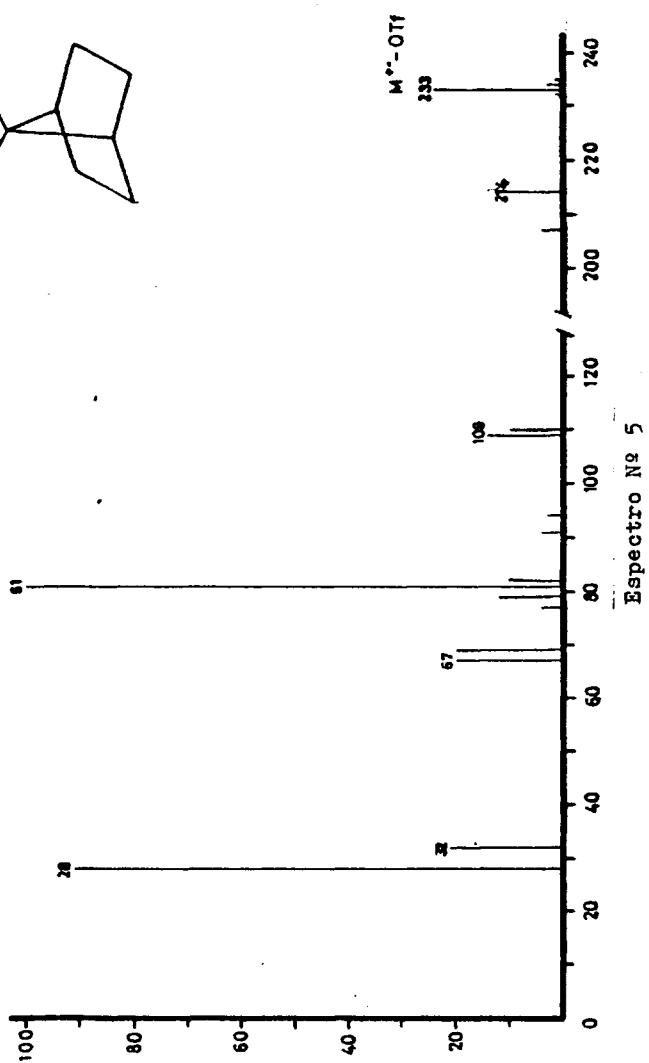
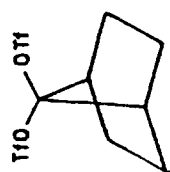




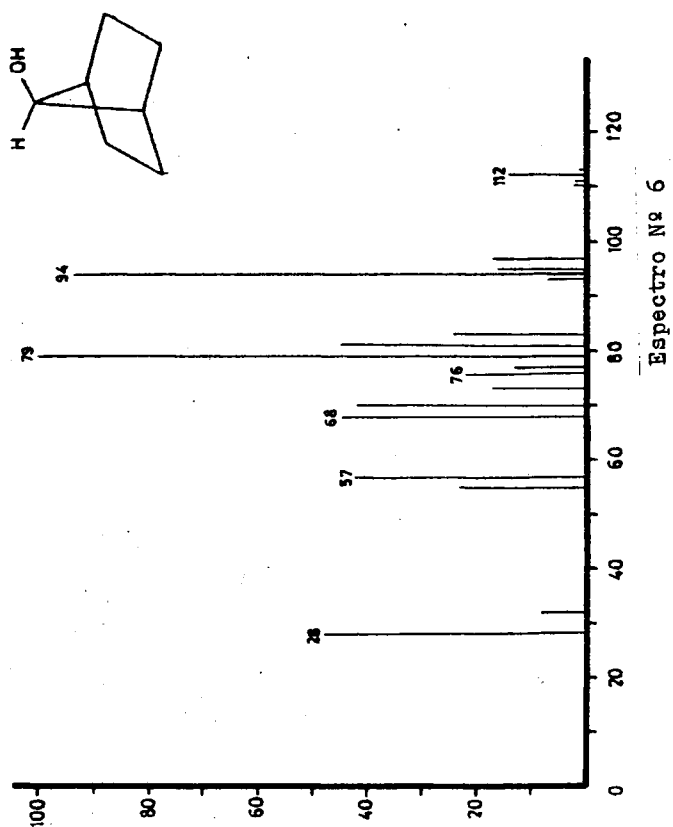
-164-



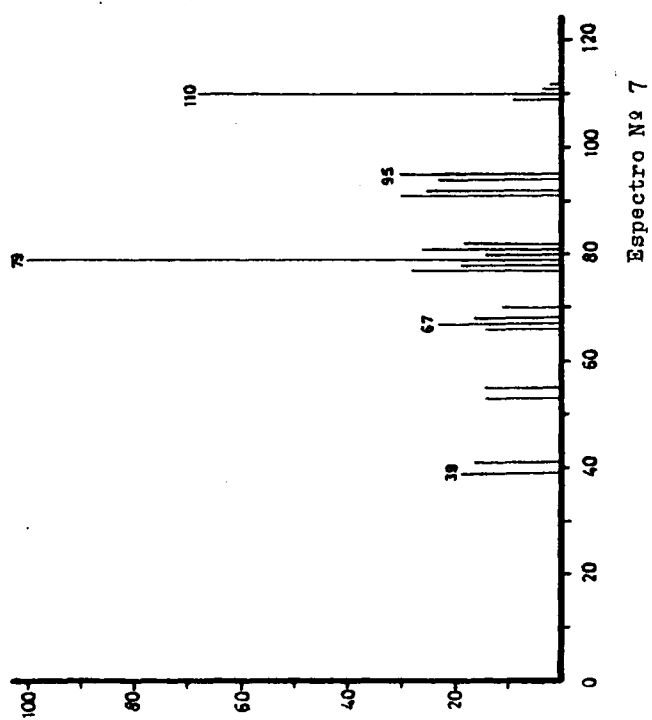
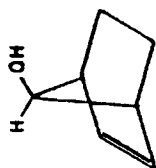


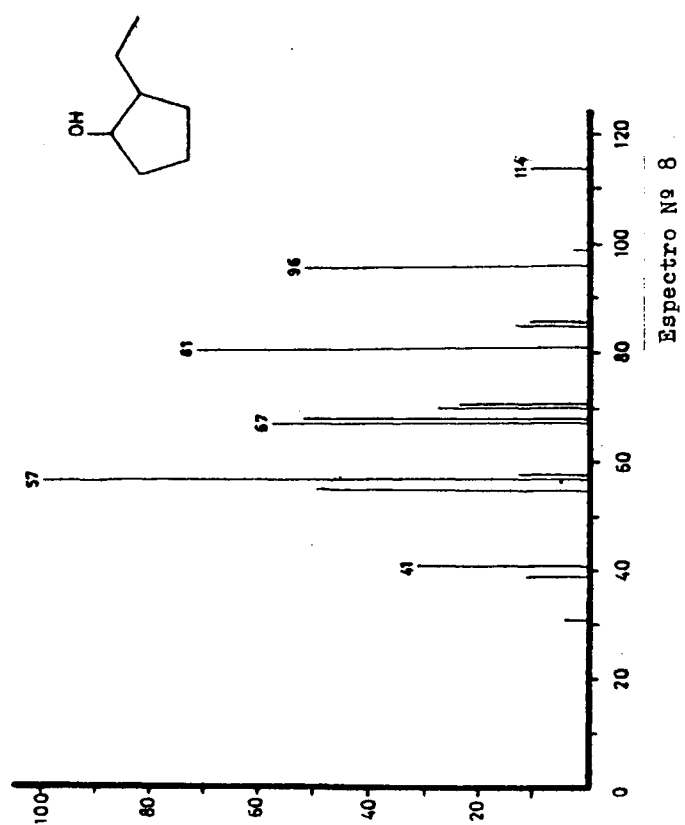


-167-

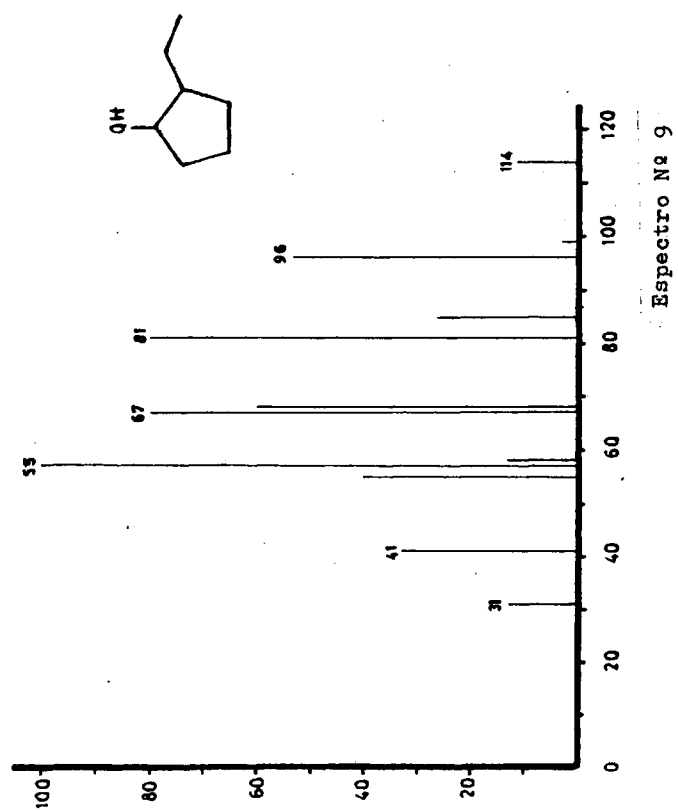


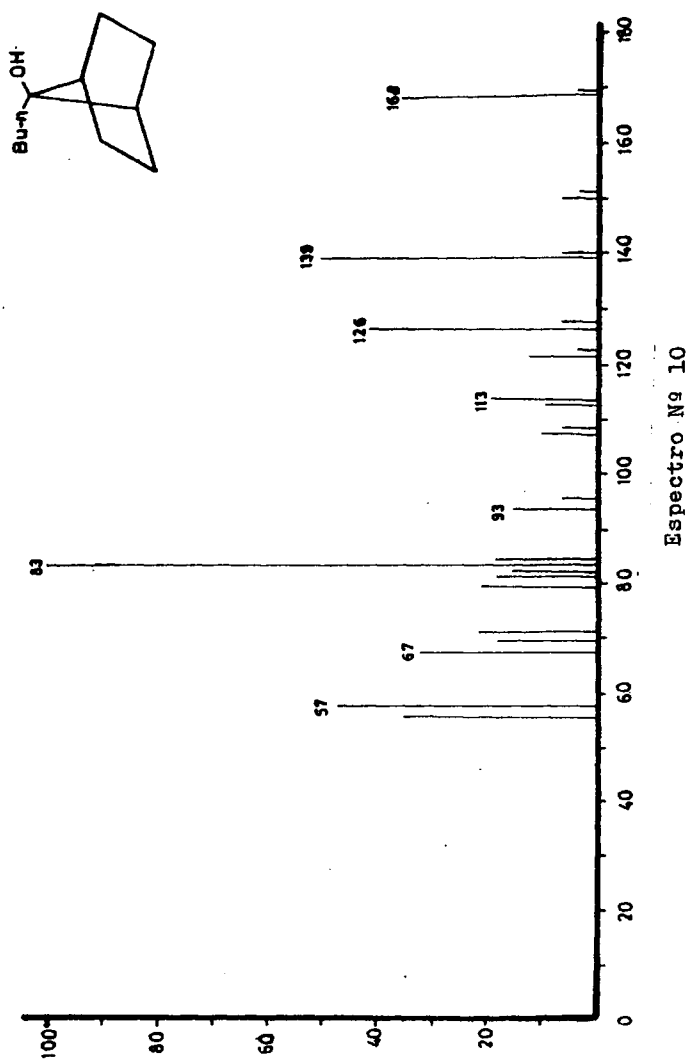
-168-

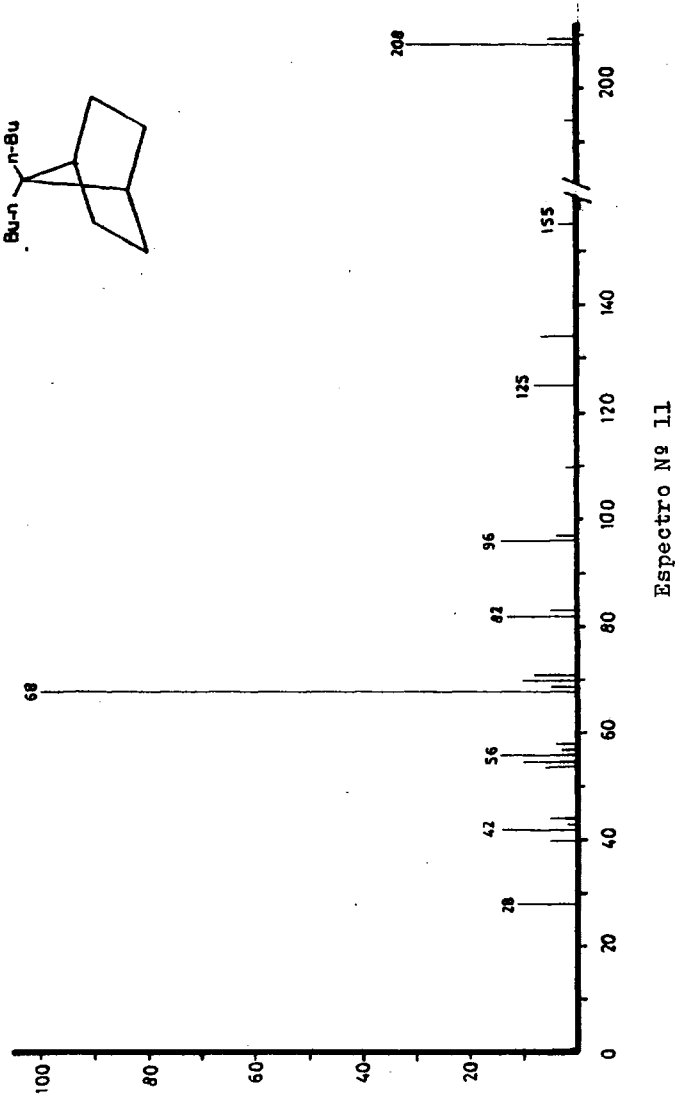
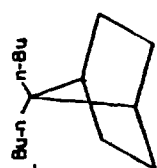




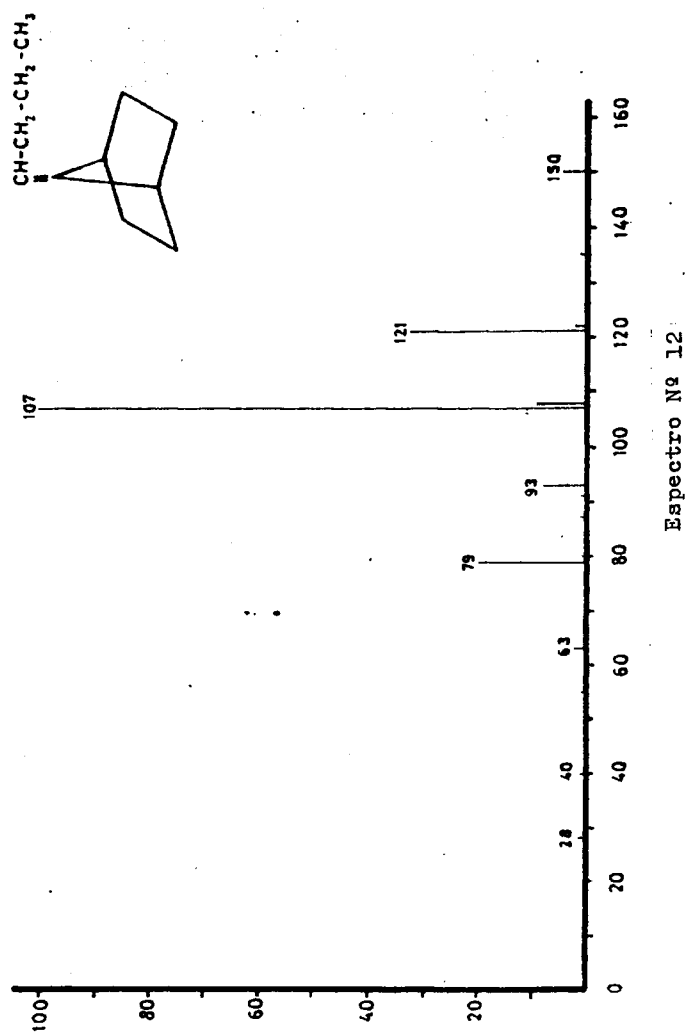
-170-



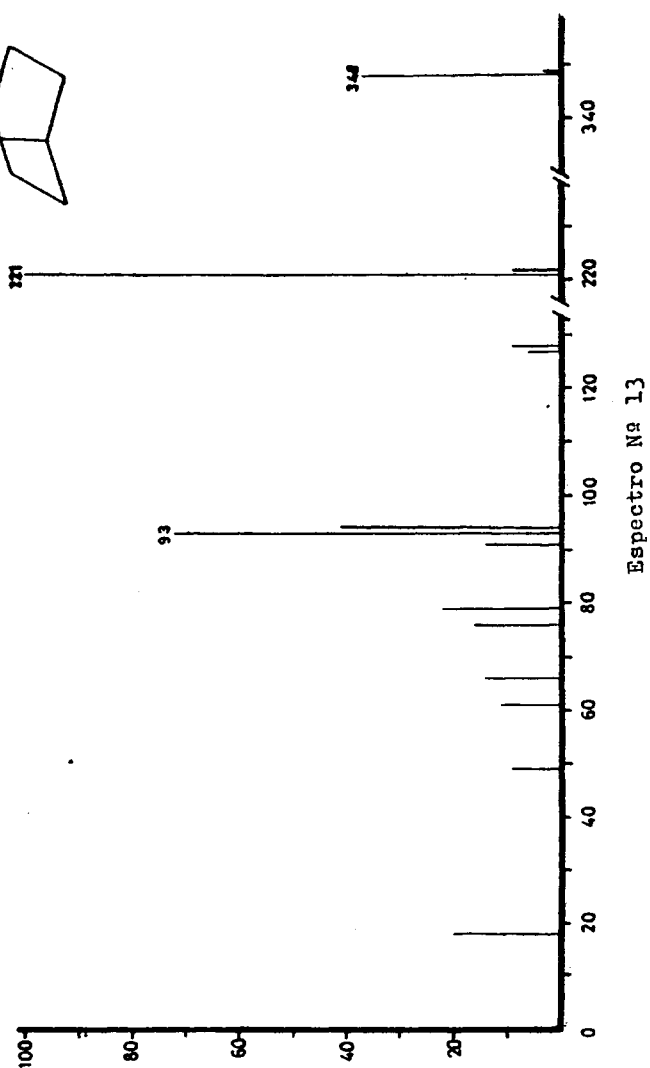
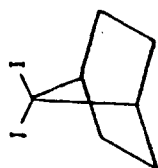


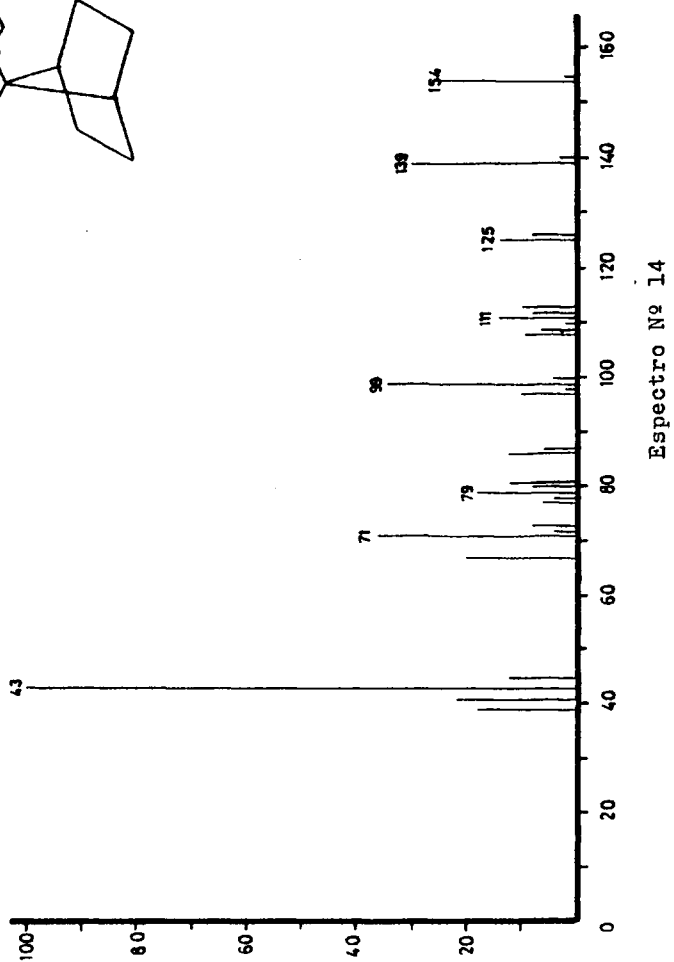
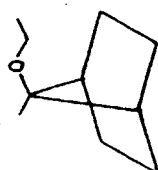


-173-

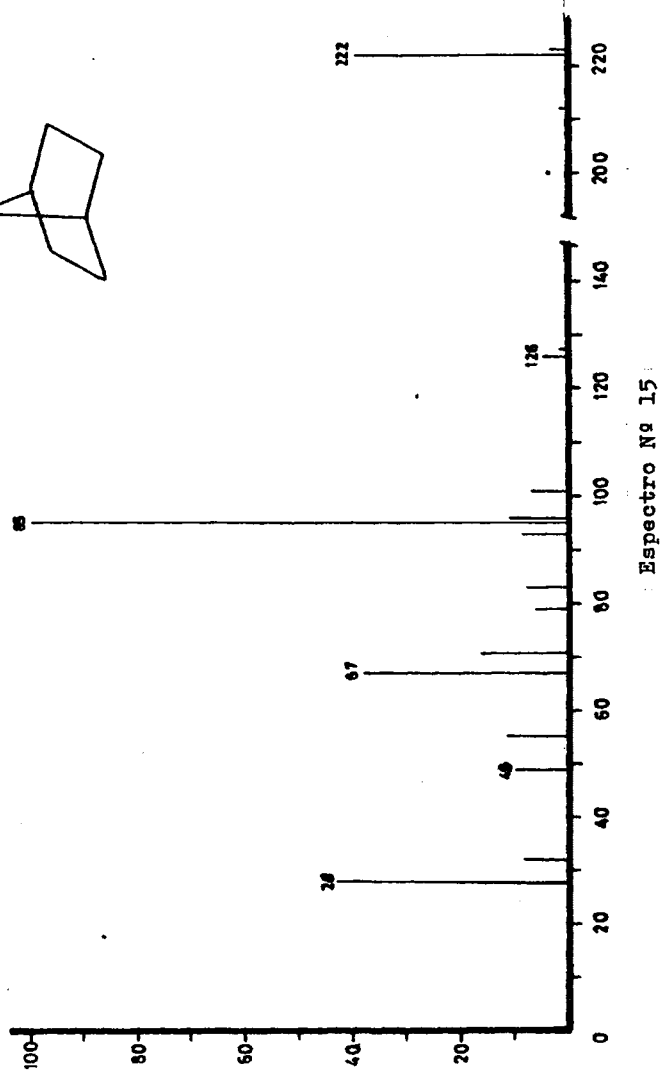
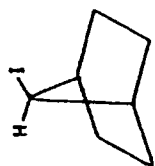


-174-

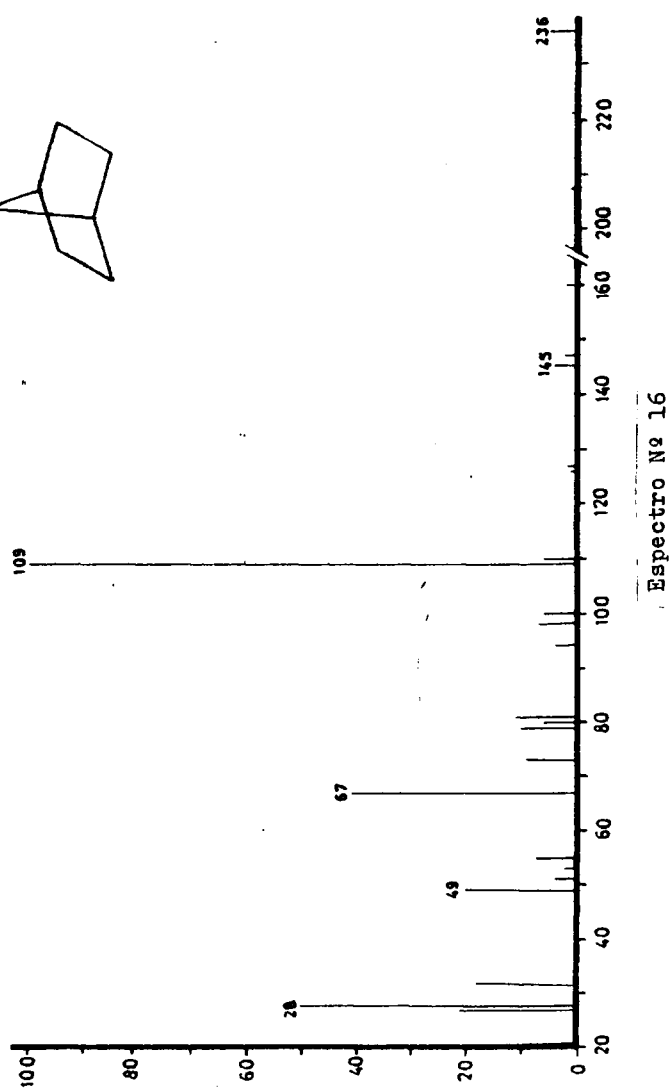
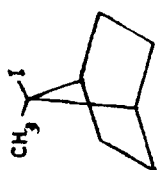




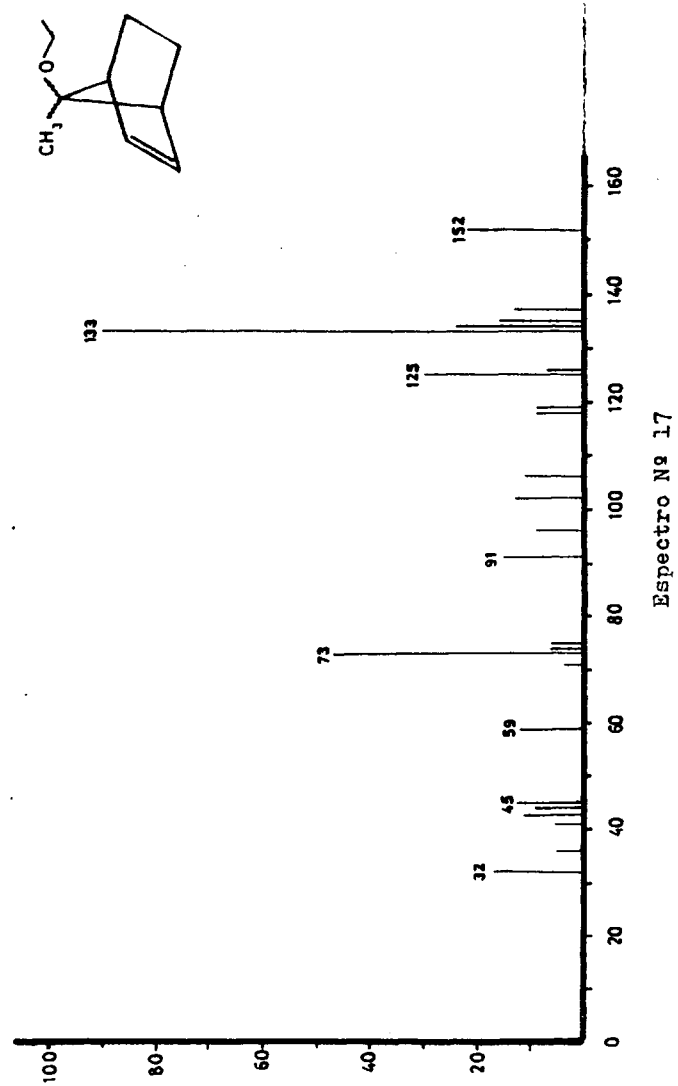
-175-

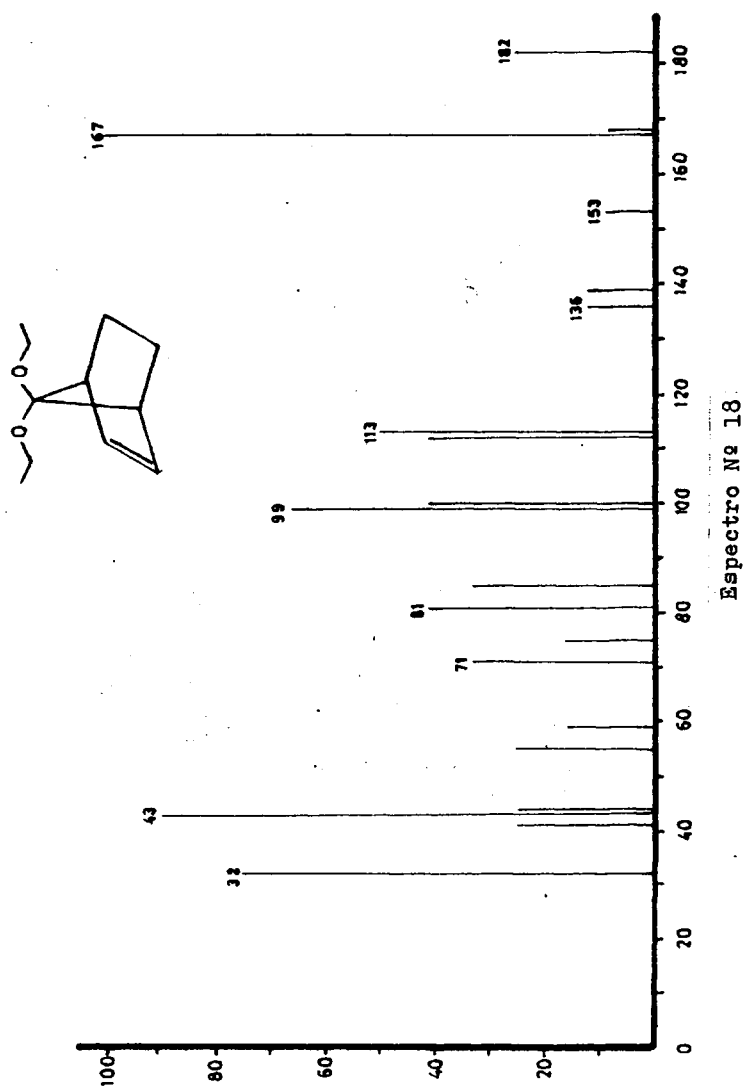


-177-

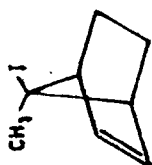
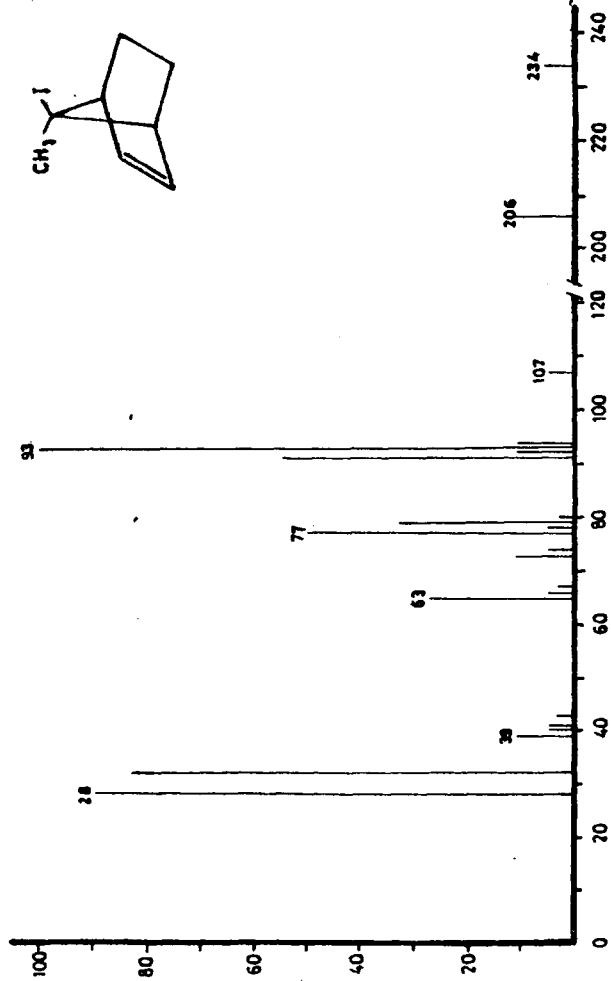


-173-

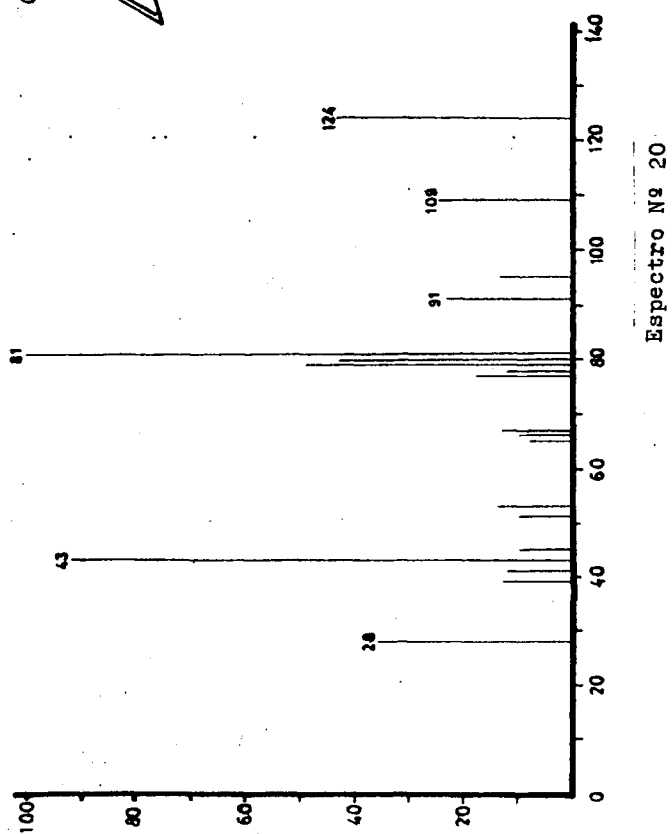
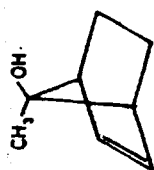




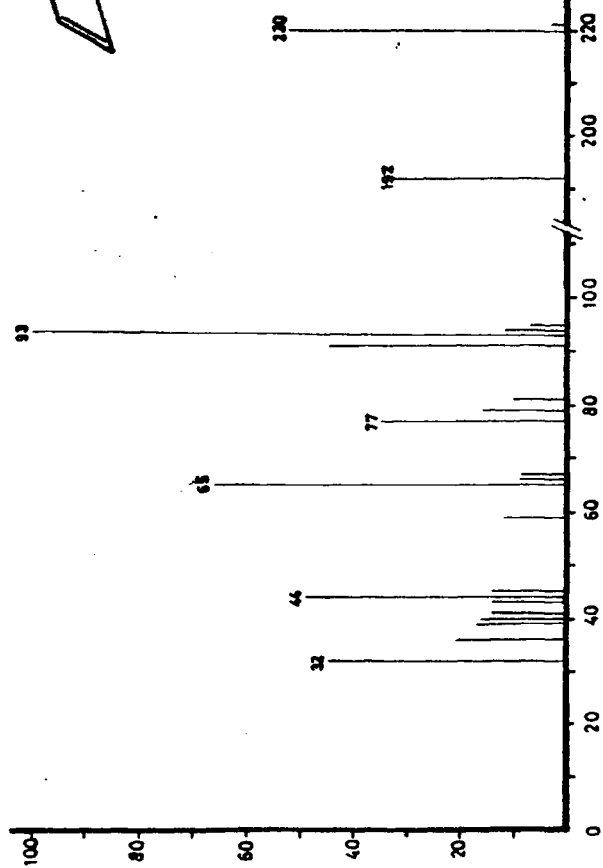
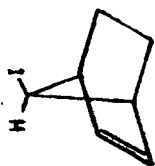
-180-



Espectro № 19



-182-



Espectro N° 21

CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

1ª).- La reacción de compuestos carbonílicos con anhídrido trifluormetanosulfónico transcurre a través de cationes trifliloxycarbenio, que cuando no pueden eliminar o transponerse, pueden ser atrapados por el contraión, dando lugar a triflatos geminales.

2ª).- La solvolisis en metanol/agua (5/1) del 7,7-bistrifliloxinorbornano transcurre por un mecanismo S_N1 , ejerciendo el grupo triflato un considerable efecto +M.

3ª).- La reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con hidruro de litio y aluminio transcurre por un mecanismo de fisión S-O, dando lugar a norbornanol-7.

4ª).- La reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con hidruro de litio y aluminio da lugar a un 40% de norbornenol-7, siguiendo un proceso de fisión S-O. Se obtiene además, cis-2-etilciclopentanol y trans-2-etilciclopentanol (39% y 16% respectivamente), cuya formación puede explicarse mediante un proceso S_N1 , o bien S_N2' , para dar lugar a 7-trifliloxi-triciclo[4,1,0,0^{3,7}]heptano, que, como triflato cabeza de puente tenso, evoluciona mediante una fragmentación concertada, dando lugar al alcóxido precursor de los carbinos citados.

5ª).- El triflato geminal, 7,7-bistrifliloxinorbornano, no experimenta hidrogenólisis del enlace O-C con platino Adams ni con níquel Raney, a diferencia de los triflatos de vinilo y arilo, debido tal vez a impedimento estérico.

6a).- El 7,7-bistrifliloxinorbornano reacciona con n-butil-litio dando lugar a 7-hidroxí-7-n-butil-norbornano, de acuerdo con un proceso de fisión O-S, análogo al observado en la reacción con hidruro de litio y aluminio, que originaría como intermedio norbornanona-7.

7a).- La reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con ioduro de metil magnesio en éter, conduce a un 19% de 7-metil-7-etoxi-norbornano que se originaría en un proceso solvolítico a partir de 7-metil-7-trifliloxinorbornano, 32% de 7,7-diiodo-norbornano formado a partir de 7-iodo-7-trifliloxinorbornano mediante un ataque de una especie nucleófila del iodo. El 7,7-diiodo-norbornano, a su vez, mediante un iniciador de radicales libres como el ioduro de magnesio, da lugar a un 40% de 7-iodo-norbornano.

8a).- El gembistriflato 7,7-bistrifliloxinorbornano, reacciona con ioduro de metil magnesio en benceno dando lugar a un 61% de 7-iodo-norbornano, debido probablemente a que la disociación homolítica del ioduro de magnesio se vea favorecida en este disolvente, teniendo lugar en una mayor extensión el proceso radicalico.

9a).- La reacción de 7,7-bistrifliloxinorbornano con ioduro de metil magnesio en éter etílico y en presencia de sales de cobre, da lugar a un 48% de 7-metil-7-iodo-norbornano formado posiblemente por dos vías : a partir de 7-metil-7-trifliloxinorbornano por ataque del ioduro al grupo triflato y a partir de 7-iodo-7-trifliloxinorbornano, debido a la acción catalítica de las sales de cobre. No llega a sustituirse el segundo grupo triflato por el grupo metilo, formándose 7,7-dimetil-norbornano, debido a

que su precursor es un triflato terciario, estericamente impedido para la inserción del organo cuproso. También se detectó 28% de 7-iodo-norbornano y 8% de 7-metil-7-etoxi-norbornano.

10a).- La reacción de 7,7-bistrifiloxinorborneno con ioduro de metil magnesio en éter etílico y en presencia de sales de cobre, conduce a 6% de 7-metil-7-etoxi-norborneno, 26% de 7,7-dietoxi-norborneno, 27% de 7-metil-7-iodo-norborneno, 25% de 7-metil-7-hidroxi-norborneno y 14% de 7-iodo-norborneno.

La ausencia de un derivado gem-diiodado se debe a que su reducción radicalica para dar 7-iodo-norborneno, transcurriría con mayor facilidad que en el caso de 7,7-diiodo-norbornano, dado que sería mas estable el radical intermedio debido a la asistencia del enlace π .

El 7,7-dietoxi-norborneno es el producto resultante de un simple proceso solvolítico. El 7-metil-7-hidroxi-norborneno parece formarse en un proceso en competencia con la solvolisis, consistente en el ataque de un nucleófilo presente en el medio de reacción, al catión trifiloxicarbenio intermedio.

